This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

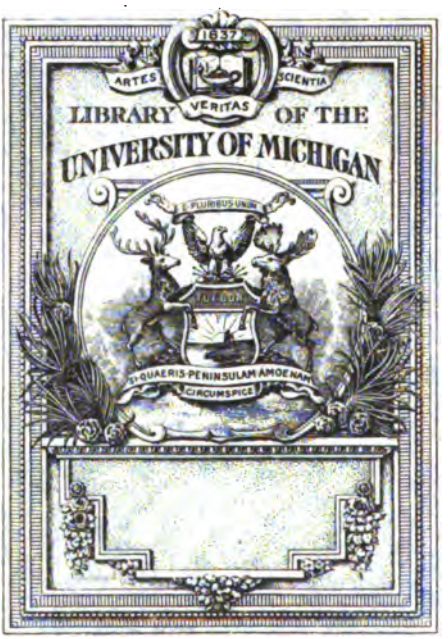
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

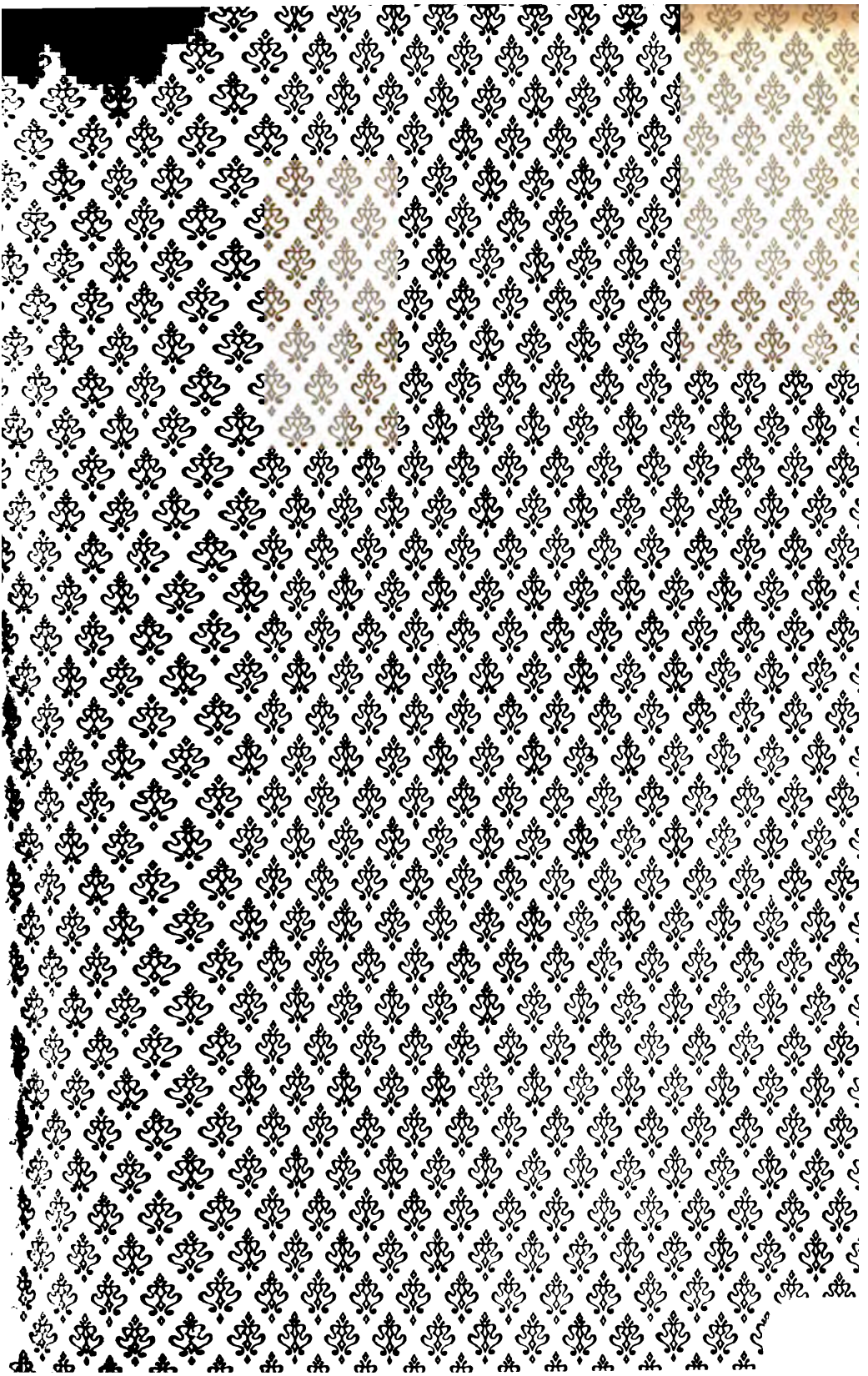
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 459078 DUPL.


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



QC
311
.W42

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

ZWEITER BAND

THERMODYNAMIK

UND

STATIK DER KÖRPER

120120

VON

PROF. DR. Max Bernhard B. WEINSTEIN

ZWEITER BAND

ABSOLUTE TEMPERATUR
FLÜSSIGKEITEN — DIE FESTEN KÖRPER
THERMODYNAMISCHE STATIK UND KINETIK
DIE (NICHT VERDÜNNTEN) LÖSUNGEN

BRAUNSCHWEIG
VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1903

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

VON

PROF. DR. B. WEINSTEIN

ZWEITER BAND

ABSOLUTE TEMPERATUR
DIE FLÜSSIGKEITEN — DIE FESTEN KÖRPER
THERMODYNAMISCHE STATIK UND KINETIK
DIE (NICHT VERDÜNNTEN) LÖSUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1903

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

VORWORT.

Der erste Band dieses Werkes hat bei meinen Fachgenossen im Allgemeinen eine freundliche Aufnahme gefunden. Von einer sehr hervorragenden Stelle ist diesem Bande allerdings ein Vorwurf daraus gemacht worden, dass er die Thermodynamik mit der Kinetik zusammen behandelt und sind ihm Muster für andere Behandlungsweisen entgegengehalten worden. Es lässt sich darüber nichts sagen, da jeder Verfasser, wenn er auf Eigenart nicht verzichten will, auch seine eigene Methode anwenden darf. Es kommt dann nur darauf an, dass er sie gewissenhaft und gründlich zur Ausführung bringt. Dass unter Umständen für Lernende eine Methode sich besser eignet als eine andere, darf zugegeben werden; aber die ganze Anlage des Werkes thut es dar, dass es nicht meine Absicht gewesen ist, für ganz Ununterrichtete zu schreiben; ich habe sehr erhebliche Kenntnisse mathematischen und physikalischen Inhalts und auch eigene Beurtheilung der Aufstellungen durch den Leser vorausgesetzt. Ausserdem kam es mir überall auf das Wesen der Sache an, und namentlich auch darauf, dem Leser zu zeigen, wie man sich bemüht hat, sich auch gewisse Bilder von den Vorgängen zu schaffen, und man thut der Thermodynamik Unrecht, wenn man ohne Zuhülfenahme von Betrachtungen uns dem Gebiete der Kinetik von ihr irgend welche Vorstellungen — ich will entgegenkommend sagen uns gewohnter und lieb gewordener Art — erwartet; sie ist solche zu liefern ihrer ganzen Anlage nach nicht im Stande. Dazu kommt, dass der Werth der Thermodynamik gegenwärtig öfter ebenso überschätzt wird, wie es früher bei dem Werth der Kinetik der Fall gewesen ist. Die Thermodynamik ist noch keineswegs ein sicheres Leitseil durch das Wirrsal der Vorgänge; ihre Grundlagen sind zum

Theil so dunkel, dass ja von hervorragendsten Forschern Zweifel gegen sie geltend gemacht sind. Einstweilen, scheint es mir, müssen sich die beiden Wissenszweige Thermodynamik und Kinetik noch gegenseitig stützen, jede verleiht der anderen Halt. Es ist nicht einmal richtig, dass man die praktischen Schlussformeln in der Thermodynamik immer erhalten kann; man bedarf überall einer Reihe von Nebenlehren, die meist durchaus bestimmte Vorstellungen verlangen. Diese durch nackte Formeln zu ersetzen, wird Wenige befriedigen.

Der zweite Band, den ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, ist nach derselben Methode gearbeitet wie der erste. Doch habe ich noch mehr Werth auf Berücksichtigung des Erfahrungsmaterials gelegt. Der Leser wird eine Menge von Tabellen und Zusammenstellungen finden, mehr vielleicht, als er in einem Werke, das doch vornehmlich der Theorie gewidmet ist, erwarten dürfte. Damit hoffe ich besonders meinen engeren Fachgenossen von der Physik zu Gefallen gewesen zu sein, denn die Angaben gehören auch zum grossen Theil dem Gebiete der Chemie oder der physikalischen Chemie an. Die Literatur habe ich nach Möglichkeit berücksichtigt. Irgend annähernd vollständige Ausnutzung der Literatur ist gegenwärtig gänzlich unmöglich. Die Zahl der Arbeiten ist ins Ungeheure gewachsen, und oft genug muss man viele studiren, ehe man eine für den Zweck brauchbar findet. Dazu kommt, dass unsere jüngeren Gelehrten sich vielfach einen schweren, dunkeln Styl angewöhnt haben; die Schüler der grossen Lehrer setzen vieles als bekannt voraus, was sie von ihren Lehrern gehört haben mögen, was aber den anderen fremd ist. Auch die Darstellungsmethoden werden häufig sehr einseitig ausgebildet und angewendet. Bei bekannten Darstellungsmethoden schadet das nichts, bei unbekannten hat man seine liebe Mühe und Noth. Wenn in diesem Werke einiges übergangen oder nicht dargelegt ist, so geschah es entweder, weil der Verfasser den Werth anders bemessen hat als der Urheber, oder weil hervorragende Werke vorhanden sind, welche schon eine erschöpfende Darstellung geben, wie das ausgezeichnete Werk des Herrn Ostwald. Was der Verfasser von Eigenem gegeben hat, wird der kundige Leser selbst finden, hier erwähnen will ich nur die Theorie der absoluten Temperatur und die der festen Körper. Die Namen

der Urheber bestimmter Lehren oder bestimmter Ergebnisse zu erwähnen, ist, glaube ich, nie unterlassen worden.

Der Band führt die Thermodynamik bis zu der Theorie der nicht verdünnten Lösungen. Die Theorie der verdünnten Lösungen wird zusammen mit den Lehren der Elektrolyse und verwandter Gebiete in einem weiteren Bande behandelt werden.

Der Verlagsbuchhandlung muss ich an dieser Stelle meinen Dank für die ausserordentliche Sorgfalt, mit der sie mir bei der Herstellung dieses auch typographisch sehr schwierigen Werkes behülflich gewesen ist, aussprechen.

Charlottenburg, im Januar 1903.

Weinstein.

INHALTSVERZEICHNISS.

Neuntes Capitel.

Die absolute Temperatur.

Seite

54. Thermodynamische Temperaturscala:

Definitionen 1
Ableitung 3
Thomson-Joule'scher Vorgang 5
Jochmann-Weinstein'sche Berechnung 6

55. Thermokinetische Temperaturscala:

Boltzmann's Theorie 18
W. Thomson's Formel 18
Weinstein's Formeln und Berechnungen 19

56. Vergleichung der absoluten Temperaturscalen mit der conventionellen:

Die Scalen für Luft und Kohlensäure 22
Prüfung der Theorie 25

Zehntes Capitel.

Die Flüssigkeiten.

57. Die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten:

Unsicherheit der Gleichung 27
Spannungscoëfficient der Flüssigkeiten 28
Ausdehnung der Flüssigkeiten 30
Formeln nach de Heen, dem Virialprincip 32
Thiesen, Bosscha, Mendelejeff u. s. f. 32
Dichtemaximum 39

58. Capillarität der Flüssigkeiten:

Potentielle Energie der Flüssigkeiten 41
Definition der Capillaritätscoëfficienten nach Laplace und Gauss 43

Seite

Abhängigkeit von der Substanz 47
Abhängigkeit von der Temperatur 49
Molekulare Oberflächenspannung 51
Untersuchungen von Ramsay und Shields 53
Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit 55
Capillarität und kritischer Zustand 56
van der Waals' Theorie der Capillarität 58
Mechanische Theorie der Capillarität bei variabler Dichte . . 61
Thermodynamische Theorie nach Gibbs 66
W. Thomson's Satz 70
Capillaritätsconstanten und molekularer Wirkungsradius, Molekulardruck 72

59. Reibung und Wärmeleitung der Flüssigkeiten:

Bewegungsgleichungen der Flüssigkeiten 73
Strömung in Röhren 74
Poiseuille'sche Formel für den Reibungscoëfficienten . . . 75
Wärmevorgänge 76
Correction der Poiseuille'schen Formel 78
Grätz' Formel für den Reibungscoëfficienten als Function der Temperatur 80
Formeln für Wasser nach O. E. Meyer und Helmholtz . . 83
de Heen's, Stoel's und Anderer Formeln und Bestimmungen 83
Abhängigkeit der Reibung vom Druck 85
Zusammenhang mit der Dampfspannung 87
Reibung mit Molekulargewicht 90
Molekulartheorie der Reibung 91
Theorie der Reibung nach Poisson und Natanson 93
Verhältniss zu Maxwell's Theorie der Gasreibung 96
Wärmeleitungsfähigkeit und Leitungscoëfficient 97
Fr. Weber's Regeln für den Leitungscoëfficienten 97
Zusammenhang mit dem Molekularvolumen und dem Molekulargewicht 98
Abhängigkeit von der Temperatur 100
Beziehung zum Molekulargewicht 101
Unabhängigkeit von der Reibung bei Flüssigkeiten 102
Theoretische Ermittelung 103

60. Diffusion und Osmose der Flüssigkeiten:

Diffusionsgesetz von Fick 104
Prüfung von Wroblewski, Stefan und Voigtländer . . 104
G. F. Weber's Methode 108
Corrigirung des Fick'schen Gesetzes nach Wiedeburg . . 109
Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten von der Temperatur 110
Diffusion und Concentration 111
Diffusion und Reibung 112
Colloide und Krystalloide 112
Diffusion und Molekulargewicht 113
Mehrfache Diffusion, Untersuchungen von Graham und Marignac 113
Osmose und osmotisches Aequivalent 114
Niederschlagsmembranen und Traube's Untersuchungen darüber 115
Osmotischer Druck, Pfeffer's Untersuchungen 116
van't Hoff's Theorie des osmotischen Drucks 118

Seite

Boyle-Gay-Lussac'sches Gesetz für den osmotischen Druck nach van't Hoff 120
Prüfung des Gesetzes 121
Osmotischer Druck und Concentration 121
Isotonische Concentration 122
Nernst's Theorie der Diffusion für Nichtelektrolyte 128
Nernst's Theorie der Diffusion für Elektrolyte 128
Frage nach der Existenz des osmotischen Druckes 130
Boltzmann's Molekulartheorie der Osmose 131
Osmose und Reibung nach de Heen 133
Stefan's Theorie der Diffusion 135

61. Specifische Wärme und innere Arbeit der Flüssigkeiten:

Bestimmungsgrössen der specifischen Wärme 137
Specifische Wärme des Wassers 138
Specifische Wärme des Quecksilbers und anderer Flüssigkeiten 140
Eilhard Wiedemann's Regel 142
Zusammenhang mit der Verdampfungswärme und der Ausdehnung nach de Heen 143
Tammann's Berechnungen für die Abhängigkeit vom Druck 145
Abhängigkeit vom Druck nach dem Virialprincip 146
Specifische Wärme und chemische Constitution nach Schiff 147
Differenz der specifischen Wärmen 149
Dieterici's Berechnungen für die specifischen Wärmen und für die innere Arbeit 150
Innere Arbeit, Joule's Bestimmungen 151
Molekulare specifische Wärme, Formel von de Heen 152

62. Verdampfung und Erstarren der Flüssigkeiten:

Verdampfung nach U. Dühring 153
Druck und Siedetemperatur 153
Abhängigkeit der Spannung vom Druck, Poynting's Formel 154
Spannung und Capillarität 155
Spannungsformel nach H. Hertz 156
Spannungsformeln nach Rankine, Dupré, Bertrand u. A. 158
Das U. Dühring'sche Spannungsgesetz 162
Winkelmann's Spannungsformeln 164
Formeln nach Antoine und de Heen 165
Dalton's Spannungsgesetz 166
Dühring's Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen 167
Das Kopp'sche Gesetz der Abhängigkeit der Siedetemperaturen von der chemischen Constitution 171
Schrader's entsprechendes Gesetz 173
Siedetemperatur und kritische Temperatur 173
Dampfdichte, Formeln von Herwig und Zeuner 175
Dampfdichte und Compressibilität nach van der Waals . . 175
Molekularvolumen der Dämpfe 177
Kopp's Gesetz 178
Schröder's Steren-Gesetz 178
Regel von Ramsay-Young 179
Energie- und Entropieänderung 179
Lewis' Berechnung für die freie Energie 180
Verdampfung und Ausdehnung nach Wiebe und de Heen 184
Vorgang bei der Verdampfung 185

Seite
Stefan's Theorie der Verdunstung in Röhren 186
Erstarrungstemperatur und Schmelztemperatur 189
Unterkühlung, Grenze dafür 190
Siedepunkt und Erstarrungspunkt nach Wiebe 191

Elftes Capitel.

Die festen Körper.

63. Zustandsgleichung der festen Körper:

Molekularschwingungen in festen Körpern 192
Schwarmbewegung in festen Körpern 193
Schwingungsdauer der Molekularbewegung für freie Schwingungen und für begrenzte 194
Ableitung von neuen Zustandsgleichungen 196
Wahrscheinlichste Zustandsgleichung der festen Körper . . . 199
Formel für den Spannungscoëfficienten der festen Körper . . 200
Formel für den Compressions- und Elasticitätscoëfficienten . . 201
Ausdehnungsformel, Prüfung nach Fizeau's Versuchen . . 203
Prüfung der Elasticitätsformel nach Fizeau's und Kohlrausch's Versuchen 205
Berechnung der Capillaritätsconstante K für feste Körper . . 206
Berechnung der Constante γ der Zustandsgleichung 207
Molekularvolumen der festen Körper, Theorie von Kopp, Schröder u. A. 209
Parallelosterismus nach Ostwald 210

64. Die specifischen Wärmen der festen Körper:

Ableitung neuer Formeln für die specifischen Wärmen . . . 211
Das Dulong-Petit'sche Gesetz der Molekularwärmen . . . 212
Richarz' Erläuterung aus der Molekulartheorie 214
Verhältniss zu der Theorie des Verfassers 215
Ausdehnung durch F. E. Neumann 215
Joule'sches Gesetz der Atomwärmen 216
Entwickelung und Discussion der neuen Formeln 217
Prüfung der neuen Formeln 223
Berechnung der Capillaritätsconstante K aus der specifischen Wärme 225

65. Schmelzen, Verflüchtigen und Umwandeln der festen Körper:

Schmelzen der festen Körper 226
Verschiedenes Verhalten der amorphen und krystallinischen Körper 227
Thermodynamik des Schmelzzustandes 228
Ueberschmelzung 229
Metastabiler Zustand nach Ostwald 230
Analogien mit dem Verdampfen 230
Schmelzpunkt homologer Verbindungen 231
Ostwald's Gesetz von den Modificationen 232
Dichteänderung beim Schmelzen 234

Seite

J. Thomson's Satz von der Aenderung der Schmelztemperatur durch Druck 236
Versuche von W. Thomson 236
Versuche von Battelli, Amagat, Barus u. A. 236
Damien's Satz 238
Tammann's Untersuchungen für Kohlensäure, verschiedene Modificationen der festen Kohlensäure 241
Tammann's Untersuchungen für Wasser, drei Modificationen des Eises, Umwandlungscurven 243
Umwandlungswärmen nach Tammann 245
Umwandlungstemperaturen und Druck 247
Bestätigung des Damien'schen Satzes 248
Wiebe's Gesetz der gleichen Cohäsion der Körper beim Sieden und Schmelzen und der Gesammtwärme 249
Pettersson'sche Regel zwischen Schmelzwärme und Temperatur 251
Person's entsprechende Formel 252
Ableitung des Zusammenhanges zwischen Schmelzwärme und Temperatur, sowie Druck nach Planck 253
Zweite kritische Temperatur der Körper 254
Tammann's Theorie der Schmelzdruckcurven 255
Nichtexistenz einer zweiten kritischen Temperatur für krystallinische Körper nach Tammann 257
Verflüchtigung (Sublimation) der festen Körper 258
G. Kirchhoff's Gesetz 259
Bestätigung aus den Versuchen von Regnault, Ramsay und Young und von Fischer 259

66. Coexistenz und Stabilität der Aggregatzustände:

Gleichgewichtsbedingungen nach Gibbs 261
Satz von den drei Phasen 263
Fundamentalzustand nach Planck 264
Existenzgebiete der Aggregatzustände 265
Stabilitätsbedingungen nach Planck für einen Zustand, für zwei Zustände und für drei Zustände 266
Stabilität und freie Energie 271

67. Gleichgewicht und Deformation der festen Körper:

Allgemeine Gleichungen nach Gibbs 272
Freie Energie und Deformationskräfte 275
Isothermische Elasticitätsconstanten 275
Explicite Gleichungen 276
Anwendung auf den Fall allseitigen Druckes 277
Ermittelung der specifischen Wärme bei constantem Volumen und bei constanter Temperatur 279
Theorie der inneren Reibung fester Körper 280
Versuche von W. Voigt 281
Elastische Nachwirkung. 282
Theorie und Versuche von W. Weber 282
Theorie und Versuche von F. Kohlrausch 282
Versuche von Pulfrich 283
Theorie von Neesen 284
Theorien von O. E. Meyer 285
Warburg's Theorie 286
Boltzmann's Theorie 287

Seite
Maxwell's Theorie 288
Theorie von Wiechert 289
Thermische Nachwirkung und Gesetz von Pernet 290
Wärmeleitung der festen Körper 291
Lorenz' Ermittelungen 291
Jeannetaz' Regel 292

Zwölftes Capitel.

Thermodynamische Mechanik und nicht umkehrbare Vorgänge.

68. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen:

Ableitung der Fundamentalgleichungen bei allgemeinem Massenaustausch nach Gibbs 293
Erweiterung auf Gruppen 295
Gibbs' Phasenregel 297
Bedeutung der Phasenregel 298
Wind's Beweis für die Phasenregel 299
Ermittelungen der Gruppen 300
Verschiedene Gleichgewichte 301
Gleichgewichtsbedingungen nach Planck 302
Gibbs'sches Potential und Planck'sches Potential 305
Bedingung für Stabilität 307
Freie Energie eines Systems 308
Umwandlung des Gleichgewichtszustandes bei Variation von Temperatur und Druck 310
Fundamentalgleichung nach Planck für die Umwandlungstemperatur und den Umwandlungsdruck 311
Ausdehnung der Theorie auf verschwindende und entstehende Phasen 312
Ausdehnung auf durch Diaphragmen getrennte Systeme . . 313
Einbeziehung äusserer Kräfte 314
Gleichgewicht einer Phase nach Duhem 315
Gleichgewicht unter Berücksichtigung der Capillarität nach Gibbs 323
Einführung der Molekelzahlen 325

69. Näherungsgleichungen für die Energie, die Potentiale und die Entropie:

Bedeutung der Phase 328
Hauptformen des chemischen und physikalischen Gleichgewichts 329
Näherungsgleichungen für die Entropie, Reduction ihrer Bedeutung 330
Näherungsgleichungen für die Energieen und Potentiale . . 332

70. Untersuchte Gleichgewichte:

Untersuchungen von Bakhuis-Roozeboom
für Wasser mit Schwefeldioxyd, Chlor, Brom, Salzsäure u. s. f. 334
für Lösungen, welche Salze, Doppelsalze und Mischkrystalle gaben 339

Seite

Mohr's entsprechende Untersuchungen 340
Schreinemaker's Untersuchungen für Lösungen, welche einfache Schichten und Doppelschichten gaben 341
Anwendung der Theorie 341

71. Das Entropieprincip und die nichtumkehrbaren Vorgänge:

Definition der nichtumkehrbaren Vorgänge 351
Frage nach der Bedeutung von Kreisprocessen bei nichtumkehrbaren Vorgängen 352
Untersuchung des Carnot-Clausius'schen Satzes für Gleichgewicht und Vorgänge 352
Bedeutung der einzelnen Grössen 353
Isolirte und nichtisolirte Systeme 354
Allgemeiner Ausdruck des Entropieprincips und des Carnot-Clausius'schen Satzes 356
Zwei Hypothesen beim Carnot-Clausius'schen Satz . . . 357
Die natürlichen Vorgänge 358
Nichtumkehrbare Vorgänge im Verhältniss zu umkehrbaren 359
Wiedeburg's Theorie der nichtumkehrbaren Vorgänge:
Analogie aus der Elektricitätslehre 360
Aufstellung einer Gleichung an Stelle der Clausius'schen Ungleichung 361
Fundamentalgleichungen 362
Bedenkliche Folgerungen aus den Fundamentalgleichungen 364
Besondere Fälle, Bedeutung für die Theorie 366
Duhem's Theorieen der nichtumkehrbaren Vorgänge:
Aufstellung der Hauptgleichungen 371
Verschiedene Isothermen 373
Isobare Vorgänge 373
Natürliche Zustandsfläche 374
Lage der umkehrbaren Vorgänge 375
Pseudoreversible Vorgänge 375
Vollständiges und theilweises Gleichgewicht 378
Erweiterung 379
Discussion verschiedener Vorgänge 380
Anwendung der Theorie auf einen Fall 385
L. Natanson's Theorie:
Ausgang vom d'Alembert'schen Princip 389
Einführung von Hypothesen 390
Ableitung der Wärmeleitungsgleichungen 391
Ableitung der thermodynamischen Gleichungen 392
Anwendung auf die Theorie der Diffusion 394
Rechtfertigung einiger Annahmen nach Maxwell's Gastheorie 397

72. Thermodynamische Kinetik:

Regeln für Vorgänge in der Natur 400
Geschwindigkeit des Erstarrens nach Gernez 401
Untersuchungen von Tammann und Bogojawlensky . 402
Untersuchungen von Meyer Wildermann u. A. 403
Maassengesetz 407
Umwandlungsgeschwindigkeiten 407
Allgemeine Gleichung für eine Reaction 408
Bedeutung der Gleichung 410

Seite
Ausdehnung auf mehrere Reactionen 412
Gleichungen von Wegscheider 413
Katalytische Wirkungen 415
Discussion der allgemeinen Gleichungen 416
Fall einer Molekelgruppe 419
Fall zweier Molekelgruppen 421
Bildung und Zersetzung der Ester nach Nernst 425

Dreizehntes Capitel.

Die Mischungen und Lösungen.

73. Natur der Mischungen und Lösungen.

Ableitung aus der Molekulartheorie 429
Schwierigkeit der Deutung 430

74. Mischungs- und Lösungsverhältnisse:

Absorption der Gase, Bunsen's Untersuchungen 431
Absorptions- und Löslichkeitscoëfficient 431
Das Henry'sche Gesetz 432
Absorption der Gase in festen Körpern (Occlusion) 433
Absorption und Temperatur 434
Absorption und absorbirende Substanz 436
Absorption von Gasmischungen, Dalton's Gesetz 436
Absorption in Lösungen 437
Mischung von Flüssigkeiten mit einander 438
Ostwald's Ansicht 439
Vollständig und unvollständig mischbare Flüssigkeiten . . . 439
Kritische Mischungstemperatur, Alexejew's Untersuchungen 440
Mischbarkeit und Druck, van der Waals' Ansicht 441
Hydratbildungen nach Mendelejeff 442
Lösung fester Körper in Flüssigkeiten 442
Rolle des Lösungsmittels 443
Vorgänge beim Lösen (Dissociiren, Ionisiren, Umlagern) . . . 444
Löslichkeit und chemische Constitution 445
Löslichkeit und Temperatur 446
Mehrfache Lösungen 448
Verdrängung und Vertheilung der gelösten Stoffe 448
Legirungen 450
Härte und osmotischer Druck 450

75. Zustandsgleichung und Concentration:

Ableitung der Zustandsgleichung aus dem Virialprincip . . . 451
Concentration 456
F. Braun's Untersuchungen für Gasgemische 457
Dichteänderung bei Absorption von Gasen in Flüssigkeiten . 458
Dichteänderung beim Mischen von Flüssigkeiten 460
Concentration und Dilatation beim Lösen fester Körper . . . 461
Valson's Regel 464
Regeln von Bender und Heritsch 464
Grosshans' Untersuchungen 465
Restzahlen und Densitätszahlen 465
Zusammenhang mit der Dichte 466
Compressibilität der Lösungen und Mischungen 472

Seite
Dichtemaxima 475
Ausdehnung 475
Die Nickelstahl-Legirungen 476

76. Capillarität und Reibung der Mischungen und Lösungen:

Poisson's Formel und Berechnungen 477
Volkmann's Prüfung der Poisson'schen Formel 478
Darstellung von Rodenbeck, Rother, Whatmough u. A. 479
Sutherland's Formel 480
Cohäsion und Concentration 482
Quincke's Untersuchungen für Chloride und andere Stoffe 483
Cohäsion und Compressibilität 485
Reibungsformel nach O. E. Meyer 486
Arrhenius' Formel 487

77. Specifische Wärme der Mischungen und Lösungen:

Berechnung aus der Mischungsformel 489
Verhältniss zur Beobachtung 490
Tammann's Berechnungen 492
Formeln von Mathias, Drecker, Gerlach u. A. 494

78. Lösungs-, Verdünnungs- und Umwandlungswärme:

Erste Kirchhoff'sche Formel 497
Bussy's und Buignet's Untersuchungen über die Temperaturänderung beim Mischen 499
Wärmetönung beim Lösen, Abhängigkeit von der Temperatur 500
Verdünnungswärme und Concentration 501
Braun's Theorie der Wärmetönung und Löslichkeit 503
Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck 506
Kirchhoff's Theorie der Verdünnungswärme 507
Einwürfe gegen die Theorie 509
Theorie für den Fall homogen verdampfender Mischungen . 510
Planck's Ableitung der Kirchhoff'schen Gleichung . . . 513
Kirchhoff's Prüfung seiner Theorie 515
Allgemeine Theorie der Wärmetönung 516
Duhem's Theorie der Lösungs- und Verdünnungswärme . . 520
Berücksichtigung der Hydratisirung 523
Nernst's Berechnungen für die freie Energie 525

79. Dampfspannung der Mischungen und Lösungen flüchtiger Stoffe:

Spannung nicht mischbarer Flüssigkeiten 526
Spannung theilweise mischbarer Flüssigkeiten 526
Konowalow's Untersuchungen 527
Gibbs-Konowalow'sche Regel der homogenen Verdampfung 528
Wüllner's Regel 529
Concentrationsverhältnisse für Mischung und Dampf, Untersuchung von Schreinemakers und v. Zawidzki . . . 530
Die Duhem-Margules'sche Formel 533
Theorie der Verdampfung von Mischungen:
Allgemeine Gleichungen 535
Ableitung der Gibbs-Konowalow'schen Regel 537
Aenderungen der Siedetemperatur und der Dampfspannung 540
Verhältniss des Druckes der Mischung zum Druck der Bestandtheile 543

Seite

Die Dampfdrucke von Mischungsschichten, Regel von Konowalow 543
Ableitung der Duhem-Margules'schen Gleichung . . 544
Ableitung der van der Waals'schen Formel 545
Bedeutung der Formeln 546
Ausdehnung aller Formeln auf binäre und höhere Mischungen. 548
Kritische Temperatur von Mischungen 552
Regeln von Strauss-Pawlewski 553

80. Dampfspannung über Lösungen nicht flüchtiger Stoffe, Dampfspannungserniedrigung:

Umwandlung der Kirchhoff'schen Gleichung 556
Absolute und relative Dampfdruckerniedrigung 557
Das v. Babo'sche Gesetz 557
Prüfung durch Wüllner 558
Tammann's Untersuchungen 559
Das v. Babo'sche Gesetz und die Verdünnungswärme . . . 562
Tammann's Darlegungen aus der Molekulartheorie 564
Spannungserniedrigung und Concentration, Wüllner's, Tammann's und Dieterici's Untersuchungen 566
Allgemeinere Bedeutung des Kirchhoff'schen Gesetzes . . 568
Molekulare Dampfdruckerniedrigung 569

81. Gefrieren von Mischungen und Lösungen:

Pickering's Untersuchungen 571
Ausfallen von Hydraten 572
Rüdorff's Regel. 576
Gemeinschaftliches Auskrystallisiren aus Lösungen 578
Thermodynamik des Gefrierens von Lösungen 579
Eutektische Lösungen 580
Abegg's Untersuchungen über Gefrierpunktserniedrigung und Concentration 581
Möglichkeit einer Gefrierpunktserhöhung nach der Thermodynamik 583
Küster's Untersuchungen 584
Kryohydratische Temperatur 584

Neuntes Capitel.

Die absolute Temperatur.

Den weiteren Betrachtungen schicke ich eine Auseinandersetzung über die absolute Temperatur voraus, welche auch die im ersten Bande gegebenen Theorieen vervollständigen soll. Es ist aber zu bedauern, dass, wiewohl die Wissenschaft schon seit Jahrzehnten darauf dringt, die Lehre von der absoluten Temperatur, die als solche ziemlich vollständig gegeben werden kann, auch quantitativ für Messungen fruchtbar zu machen, doch noch so wenig geschehen ist, ihren Bedürfnissen nachzukommen. Die Grösse der experimentellen Arbeit, die hierzu erforderlich ist, schreckt. Näherungsrechnungen kann man freilich bereits jetzt ausführen. Wir unterscheiden aber nach Seite 11 des ersten Bandes zwischen der thermodynamischen absoluten Temperatur und der thermokinetischen.

54. Thermodynamische Temperaturscala.

Zur Ermittelung der thermodynamischen absoluten Temperatur kann jede Gleichung der Thermodynamik dienen, in welcher die absolute Temperatur ϑ explicite vorkommt; Zahlenangaben werden erhalten, indem man für die betreffenden Grössen Ausgangsbeträge festsetzt. William Thomson, jetzt Lord Kelvin, gebührt das Verdienst, zuerst auf eine solche Möglichkeit der Festsetzung einer absoluten Temperaturscala hingewiesen zu haben. Die einfachsten Vorgänge, die zu solchen Gleichungen führen, wären die umkehrbaren. Diese ergeben für die Temperatur [Bd. I, Seite 75, Gleichung 2)] allgemein

$$1_1) \qquad \vartheta = \frac{\Delta Q}{\Delta S},$$

also die Temperatur gleich der vom System im unendlich kleinen umkehrbaren Process gewonnenen Wärme dividirt durch den Entropiezuwachs des Systems, und es ist bemerkenswerth, dass diese Beziehung allein aus dem zweiten Hauptsatz fliesst, wie ja überhaupt der Begriff der thermodynamischen absoluten Temperatur sich allein aus diesem

Hauptsatz ergab. Führt man noch den ersten Hauptsatz ein, so wäre [Bd. I, Seite 89, Gleichung 69_2)]

$$1_2) \qquad \vartheta = \frac{dU + dW}{JdS},$$

worin die äussere Energieänderung dW eine lineare Function der nämlichen Differentiale sein muss, von denen die innere Energieänderung und die Entropieänderung selbstverständlich solche sind. Führt man das thermodynamische Potential F ein, so kann man sogar ϑ durch endliche Grössen darstellen, nach Gleichung 74) auf Seite 90 des I. Bandes wird dann

$$1_3) \qquad \vartheta = \frac{U - F}{JS}.$$

$U - F$ ist die gebundene Energie des Systems (Seite 90 des I. Bandes). Allgemein verwendbar sind diese Gleichungen nicht, weil die einzelnen darin enthaltenen Grössen nicht messbar sind. Die unbequemste Grösse ist die Entropie S. Kennen wir aber von dem System etwa drei Zustände, von denen wir bestimmt wissen, dass ihnen allen die gleiche Entropie zukommt, und nennen die zugehörigen Werthe der anderen Grössen ϑ', U', F'; ϑ, U, F; ϑ'', U'', F'', so wäre

$$2) \qquad \frac{\vartheta - \vartheta'}{\vartheta'' - \vartheta'} = \frac{U - U' - (F - F')}{U'' - U' - (F'' - F')},$$

ϑ', U' und F' sind offenbar Ausgangswerthe für ϑ, U und F; wir können ϑ, U, F von diesen Ausgangswerthen rechnen.

Zwischen den Temperaturen in den drei isentropischen Zuständen besteht alsdann dasselbe Verhältniss wie zwischen den entsprechenden gebundenen Energieen. Ich werde bald zeigen, wie man von vorstehender Beziehung, wenn auch in etwas anderer Form, zur Construction einer absoluten Temperaturscala Gebrauch machen kann. Macht man in weiterer Specialisirung den Zustand des Systems abhängig von den gewöhnlichen Variabeln Druck, Volumen und Temperatur, so hat man noch

$$3_1) \qquad \vartheta = \frac{1}{J}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v; \text{ [Bd. I, S. 99, Gleichung 83)]},$$

$$3_2) \qquad \vartheta = \frac{1}{J}\,\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v}; \text{ [Bd. I, S. 100, Gleichung 87)]},$$

$$3_3) \qquad \vartheta = -\frac{1}{J}\,\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_U}{\left(\frac{\partial v}{\partial U}\right)_S}; \text{ [Bd. I, S. 101, Gleichung 92)]}.$$

Solche Gleichungen lassen sich noch mehr angeben, z. B. auch durch die specifischen Wärmen. Das einfachste Verfahren zur Her-

stellung einer absoluten Temperaturscala scheint mir das folgende zu sein.

Man lässt einen Körper umkehrbare Kreisprocesse durchmachen (etwa Carnot'sche, Seite 23 in Bd. I), die alle gleich geartet sind. Zunächst lässt man ihn dabei einer Wärmequelle von der Temperatur ϑ_1 die Wärme Q_1 entziehen, einer anderen von der Temperatur ϑ_2 die Wärme Q_2 mittheilen. Es seien erstens die beiden Wärmequellen schmelzendes Eis und siedendes Wasser, die dem siedenden Wasser entzogene Wärme sei Q_{100}, die dem schmelzenden Eis mitgetheilte Q_0, die Arbeit, die vom Körper geleistet wird, ist

$$J(Q_{100} - Q_0) = A.$$

Die Temperatur des schmelzenden Eises nennen wir ϑ_0, die des siedenden Wassers ϑ_{100}. Wir theilen die Arbeit A in 100 gleiche Theile, behalten das schmelzende Eis bei und suchen eine andere Wärmequelle, die so beschaffen ist, dass, während der Körper an das schmelzende Eis wieder die Wärme Q_0 abgiebt, er der neuen Wärmequelle so viel Wärme entzieht, um die Arbeit $\frac{1A}{100}$ leisten zu können. Die Temperatur ϑ_1 dieser Wärmequelle nennen wir 1^0 höher als die des schmelzenden Eises, also $\vartheta_1 = \vartheta_0 + 1^0$. Nun suchen wir eine weitere Wärmequelle, die so beschaffen ist, dass, während der Körper an das schmelzende Eis wieder die Wärme Q_0 abgiebt, er dieser neuen Wärmequelle so viel Wärme entzieht, um die Arbeit $\frac{2A}{100}$ leisten zu können. Die Temperatur ϑ_2 dieser neuen Wärmequelle nennen wir 2^0 höher als die des schmelzenden Eises. So fahren wir im Aufsuchen von immer weiteren Wärmequellen fort, indem wir den Körper immer einen solchen Process durchmachen lassen, dass das schmelzende Eis dabei stets die nämliche Wärme Q_0 erhält, den anderen Wärmequellen aber je so viel Wärme entzogen wird, dass der Körper ferner $\frac{3A}{100}, \frac{4A}{100}, \ldots$ Arbeit leistet. Die Temperaturen nennen wir um 3^0, 4^0 . . . höher als die des schmelzenden Eises. Auf diese Weise haben wir offenbar eine Scala zur Ermittelung der absoluten Temperatur irgend eines beliebigen Körpers gewonnen; indem wir den Körper mit den so hergestellten Wärmequellen nach einander in Berührung bringen, schreiben wir ihm die Temperatur derjenigen Wärmequelle zu, mit der er von selbst in keinen Wärmeaustausch tritt. Die absoluten Temperaturgrade sind

$$\vartheta_0, \vartheta_0 + 1^0, \vartheta_0 + 2^0, \vartheta_0 + 3^0, \ldots, \vartheta_0 + 100^0, \vartheta_0 + 101^0 \text{ u. s. f.}$$

ϑ_0, die absolute Temperatur des schmelzenden Eises, kann willkürlich angesetzt werden.

William Thomson hat verschiedene Methoden zur Ableitung einer absoluten Temperaturscala gegeben. Die erste Methode bedient

sich des Carnot'schen Satzes für einen umkehrbaren Kreisprocess in der Form [1])

$$4) \qquad \frac{\vartheta_1}{\vartheta_0} = \frac{Q_1}{Q_0},$$

wo Q_1 die vom System in diesem Process gewonnene, Q_0 die darin verlorene Wärmemenge bedeutet. Die Temperatur eines Körpers in einem Zustande steht also zu der in einem anderen Zustande im gleichen Verhältniss wie die Wärmemenge, welche beim Uebergang des Körpers aus dem ersten Zustande in den zweiten von ihm gewonnen, zu der Wärmemenge, welche von ihm beim Rückgang aus dem zweiten in den ersten Zustand verloren wird, wenn Uebergang und Rückgang in einem umkehrbaren Carnot'schen Kreisprocess geschehen. Das Beispiel, welches Thomson wählt, ist dasjenige, welches zu der Clapeyron'schen Gleichung für eine Flüssigkeit und ihren Dampf führt. Nach Seite 429, Gleichung 28) des ersten Bandes ist

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = (v_1 - v_2)\frac{dp}{Jr},$$

somit

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 e^{\int_{p_1}^{p_2} \frac{(v_1 - v_2)}{Jr} dp}$$

p_1, ϑ_1 sind Druck und Temperatur des Dampfes und der Flüssigkeit im ersten Zustande beim Beginn des Processes, p_2, ϑ_2 die im zweiten Zustande, v_1, v_2 bedeuten das jeweilige Volumen des Dampfes und der Flüssigkeit in den einzelnen Stadien zwischen dem ersten und zweiten Zustande, r ist die latente Verdampfungswärme. Man sieht, dass ϑ_2 durch ϑ_1 berechnet werden kann, wenn durch vorgängige Experimente festgestellt ist, in welcher Weise v und r von p abhängen. Alsdann kann man zu jedem p_2 ein ϑ_2, durch die obige Formel berechnet, zuordnen und so ein Druckthermometer construiren, wie es von Thomson theoretisch projectirt ist. Thomson giebt noch ein zweites allgemeineres Verfahren an.

Da in der Natur umkehrbare Kreisprocesse kaum hinreichend genau realisirbar sind, und die Erörterungen also mehr theoretisch als praktisch sein können, scheint mir die oben auseinandergesetzte Methode der Construction einer thermodynamischen Temperaturscala für das Verständniss bequemer. Eine praktische Scala kann nur auf Grund nicht umkehrbarer Processe gewonnen werden. Der einzige bisher hinreichend studirte nicht umkehrbare Process ist der von Thomson und Joule erdachte.

---

[1]) Elasticity and Heat being articles contributed to the encyclopaedia britannica, Edinburg 1880.

Diese Forscher haben in ihren Abhandlungen [1]) „On the thermal effect of fluids in motion" die Veränderungen untersucht, welche in einem Gase vor sich gehen, das von einer Stelle zu einer anderen, wo ein niederer Druck herrscht, langsam überströmt, während es Wärme weder zu sich zieht noch abgiebt. Sie brachten in die Mitte einer cylindrischen Röhre einen dicken und dichten Wattepfropf und setzten das untere Ende der Röhre durch eine Leitung mit einer Druckpumpe in Verbindung, während sie das obere Ende frei in die Luft ausmünden liessen. Durch die Pumpe wurde das bestimmte Gas, mit dem operirt werden sollte, in das Rohr gepresst und der Druck p, der gleichzeitig in der Pumpe und im unteren Theil des Rohres herrschte, so regulirt, dass das Gas in schwachem Strome durch den Wattepfropf in den oberen Theil der Röhre, wo der Druck p_1 der der Atmosphäre war, zog. In dem Stopfen, also an der Uebergangsstelle aus dem einen Druck zu dem anderen, ist die Bewegung des Gases ein wenig turbulent und rechnungsmässig nicht recht zu verfolgen. Dort reibt das Gas gegen die Fasern der Watte und entwickelt dadurch Wärme, verbraucht aber dieselbe sofort, indem es sich gleichzeitig von dem dem Drucke p entsprechenden Volumen v zu dem zum Drucke p_1 gehörigen Volumen v_1 ausdehnt. Wenn das Gas ein ideales ist, entspricht die während der Ausdehnung durch Reibung entstandene Wärmemenge genau der durch die Arbeit bei der Ausdehnung verbrauchten. Ist das aber nicht der Fall, so wird von jener Wärmemenge entweder etwas übrig bleiben und das Gas ein wenig erwärmen (wie das bei dem Wasserstoff der Fall sein soll), oder es wird noch etwas daran fehlen, und dann wird die Temperatur des Gases ein wenig sinken (so bei Luft, Kohlensäure u. s. f.). Ziehen wir also die etwa entstehende Temperaturänderung des Gases bei dem Uebergange von dem Volumen v zu dem v_1 in Rechnung und geben zugleich dem Strom eine geringe Geschwindigkeit, so dass wir von seiner Bewegungsenergie absehen können, dann dürfen wir die Vorgänge in dem Stopfen ganz ausser Acht lassen und haben nur die Zustände des Gases in den beiden Theilen des Rohres in genügender Entfernung von ihrer Trennungsstelle in Betracht zu ziehen.

Ist q der Querschnitt der unteren Röhre und u die Geschwindigkeit des Gasstromes, so ist die in der Zeit dt durch diesen Querschnitt gehende Gasmenge $qudt$, und die Arbeit, die die Pumpe leisten muss, um diesen Durchgang zu bewerkstelligen, $pqudt$, somit die Gesammtarbeit bei dem Durchpressen einer Masseneinheit Gas

$$\int pdv = \int pqudt,$$

d. i., weil p constant ist, gleich pv.

Wenn das Gas aus dem Stopfen ausgetreten ist, hat es das Volumen

[1]) Phil. Transactions 1853, 1854, 1863.

v_1 und den Druck p_1, und indem es sich langsam durch den oberen Theil der Röhre fortbewegt, schiebt es den Atmosphärendruck p_1 vor sich her, vollführt also selbst eine Arbeit

$$\int p_1 dv = \int p_1 q_1 u_1 dt = p_1 v_1.$$

Die gewonnene Arbeit ist hiernach

$$\Delta W = p_1 v_1 - pv,$$

woraus man für sehr kleine Aenderungen ziehen würde

$$dW = d(pv).$$

Ferner wird, da das Gas zugleich sich ausdehnt und sich abkühlt oder erwärmt, eine Aenderung der inneren Energie desselben eintreten. Eine Compensation durch Wärmezufuhr sollte nicht stattfinden, mithin muss die Arbeitsleistung ΔW auf Kosten der Energieänderung ΔU vor sich gehen, so dass

$$0 = dW + dU$$

wird. Nun ist (Bd. I, Seite 77 und 89)

$$dU = Jc_v d\vartheta + (Jc_\vartheta - p)dv$$

oder wegen Gleichung 58) auf Seite 86 von Bd. I

$$dU = Jc_v d\vartheta + \left(\vartheta \frac{dp}{d\vartheta} - p\right)dv,$$

$$dW = d(pv).$$

Man hat also

$$5) \qquad Jc_v \frac{d\vartheta}{dv} + \left(\vartheta \frac{dp}{d\vartheta} - p\right) + \frac{d(pv)}{dv} = 0.$$

Ist nun ϑ die Temperatur des Gases am Ende des Versuches und $\vartheta + \delta$ die am Anfang desselben, so dass δ die Temperaturänderung angiebt, welche bei dem Uebergange des Gases aus dem Drucke p zu dem p_1 stattfindet, so hat man ferner $d\vartheta = d\delta$, und damit wird

$$5_1) \qquad \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} = p - Jc_v \frac{d\delta}{dv} - \frac{d(pv)}{dv}.$$

Die Gleichung stammt von Jochmann her, der auf Grund des Thomson-Joule'schen Versuches zuerst eine strenge Ableitung für die absolute Temperaturscala gegeben hat [1]).

Nimmt man statt v und ϑ die p und ϑ als Variabele, so folgt

$$6_1) \qquad Jc_p \frac{d\vartheta}{dp} - \left(\vartheta \frac{dv}{d\vartheta} - v\right) = 0,$$

welcher Gleichung sich Thomson und Joule bedient haben.

[1]) Beiträge zur Theorie der Gase, erschienen im Programm des Kölnischen Realgymnasiums. Berlin 1859 und in Schlömilch's Zeitschrift für Mathematik und Physik. Bd. 5, S. 24 bis 39 u. 96 bis 131. Ich citire nach dem Programm.

Beide Gleichungen sind, wie man sieht, Differentialgleichungen für ϑ. Da man ϑ nicht messen kann, so vermag man auch nicht die einzelnen darin enthaltenen Grössen als Functionen von ϑ anzugeben. Denkt man sich aber, dass die absolute Temperaturscala nur als Function einer conventionellen Temperaturscala t dargestellt werden kann, für welche die Abhängigkeit aller Grössen von ihren Angaben bekannt ist, und beachtet, dass

$$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{dp}{dt}\frac{dt}{d\vartheta}, \quad \frac{dv}{d\vartheta} = \frac{dv}{dt}\frac{dt}{d\vartheta}$$

ist, so gehen die beiden Gleichungen unter 5) und 6) über in

$$5_2) \qquad \vartheta\frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\frac{dp}{dt}}\left(p - Jc_v\frac{d\delta}{dv} - \frac{d(pv)}{dv}\right),$$

$$6_2) \qquad \vartheta\frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\frac{dv}{dt}}\left(v + Jc_v\frac{d\delta}{dp}\right),$$

woraus dann durch Intergration ϑ als Function von t folgen würde, da man c_v, c_p, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dt}$, p, pv, δ als Function von t sollte darstellen können. Definirt man z. B. t durch ein Thermometer nach constantem Volumen von demselben Gase, auf das sich die hier behandelten Versuche beziehen, so ist $\frac{dp}{dt}$ constant, und die erste Darstellung lässt bequem die absolute Temperatur nach einem solchen Thermometer mit constantem Volumen ermitteln. Aehnlich würde die zweite Darstellung die Messung der absoluten Temperatur auf ein Thermometer mit constantem Druck reduciren. Jochmann hat auf diese Weise die erste Gleichung verwendet. Thomson und Joule dagegen nehmen an, dass man in der Function, welche δ von der absoluten Temperatur ϑ abhängig macht, diese absolute Temperatur durch den Näherungswerth $273{,}7 + t$ ersetzen darf. Alsdann wird die Gleichung sofort intergrabel. Sie fanden aus ihren Versuchen, dass die Grösse δ bis zu 6 Atmosphären Anfangsdruck proportional ist der Druckdifferenz $p - p_1$ des Gases in seinem Anfangs- und Endzustande und wohl bis nahe 100° umgekehrt proportional dem Quadrate von $273{,}7 + t$, also setzten sie [1])

$$\delta = (p - p_1)\frac{d}{(273{,}7 + t)^2},$$

woselbst d eine Constante sein soll.

---

[1]) Sie nahmen den absoluten Nullpunkt bei — 273,7 an.

Hiernach wäre

$$6_3) \qquad \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\frac{dv}{dt}} \left(v + Jc_p \frac{d}{(273{,}7 + t)^2} \right).$$

Die Formel für δ stammt eigentlich in etwas anderer Form von Rankine her[1]). Als Function der absoluten conventionellen Temperatur wäre nach ihm

$$\frac{d\delta}{dp} = \frac{\lambda}{Jc_p} \frac{1}{(273{,}7 + t)^2}.$$

Thomson und Joule nehmen einfacher $\frac{\lambda}{Jc_p}$ constant gleich d an. Rechnet man aber die Thomson-Joule'schen Versuchsdaten einmal nach ihrer Formel, sodann nach der von Rankine, so findet man, dass letztere auf sie besser passt wie erstere. Als Beispiel nehme ich Kohlensäure. Wir haben für dieses Gas

nach Regnault[2]): $c_p = 0{,}1871 + 0{,}000272\,t$

nach E. Wiedemann[3]): $c_p = 0{,}1961 + 0{,}000211\,t$

und damit die folgende Zusammenstellung:

t	$\frac{d\delta}{dp}$					
	beobachtet	berechnet				
	° C.	c_p constant		c_p nach Regnault		c_p nach Wiedemann	
7,1	1,309	1,214	− 95	1,284	− 25	1,265	−44
35,6	1,020	1,002	− 18	1,014	− 6	1,012	− 8
54,0	0,883	0,892	+ 9	0,884	+ 1	0,885	+ 2
95,5	0,643	0,703	+60	0,660	+17	0,670	+27

Aus den neben die berechneten Zahlen hingeschriebenen Differenzen derselben gegen die beobachteten erhellt zunächst freilich, dass weder die Rankine'sche noch die Thomson'sche Formel die Grösse $\frac{d\delta}{dp}$ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darzustellen im Stande ist; sie zeigen aber unzweideutig, dass man jedenfalls besser thut, für $\frac{d\delta}{dp}$ die Rankine'sche Darstellung beizubehalten. Während nun aus

[1]) Philosophical Transactions 1854, S. 337.

[2]) Relation des expériences, Tome II, p. 128, dort ist freilich für c_p eine quadratische Gleichung angesetzt, die obige lineare genügt ebenso gut.

[3]) Pogg. Ann., Bd. 157, S. 25.

der Thomson'schen Annahme über c_p in absoluter Temperatur folgt:

$$\vartheta \frac{dv}{d\vartheta} = \left(v + \frac{1}{Jc_p} \frac{d}{\vartheta^2}\right),$$

woraus sich dann weiter die im ersten Bande, Seite 368 unter 4) mitgetheilte Form der Zustandsgleichung ergiebt, liefert die Rankine'sche Annahme die an der gleichen Stelle unter Rankine's Namen bezeichnete Beziehung 3).

Ich will nun im nachfolgenden, wie es in meiner Dissertation geschehen ist — da das Schicksal von Dissertationen ist, zu verschwinden — jedenfalls unbeachtet zu bleiben — die Rechnungen für die Jochmann'sche Formel ausführen, indem ich dabei dem Fortschritt der Experimentalwissenschaft entsprechend, schärfere Zahlenangaben zu Grunde lege und Vernachlässigungen, die Jochmann eingeführt hat, fallen lasse. Selbstverständlich muss ich wegen der Einzelrechnungen auf jene Dissertation verweisen.

Es soll also t die Temperaturangabe eines in schmelzendem Eis gefüllten Gasthermometers nach constantem Volumen bedeuten. Ist p_0, p_{100} der Druck des Gases bei 0° bezw. 100° und p der bei der Temperatur t, so giebt diese Definition von t

$$p = p_0 \left(1 + \frac{p_{100} - p_0}{100\, p_0} t\right) = p_0 (1 + \beta t),$$

also zunächst

$$\frac{dp}{dt} = p_0 \beta$$

und

$$pv = p_0 v (1 + \beta t).$$

Die Grösse p_0 hängt von v ab, das heisst von der Dichte des Gases im Gasthermometer, und nicht minder die Grösse β. Die Beziehungen, zu denen wir gelangen, müssen also für unter verschiedenem Druck gefüllte Thermometer verschieden sein. Ferner ist zu beachten, dass bei der Anwendung der Jochmann'schen Formel auf die Thomson-Joule'schen Versuche statt t zu setzen ist $t + \delta$, falls t die Endtemperatur bedeutet, nach alledem wird

$$\frac{d(pv)}{dv} = (1 + \beta t) \frac{d(p_0 v)}{dv} + p_0 v \beta \frac{d\delta}{dv} + p_0 v t \frac{d\beta}{dv}.$$

Der Normaldruck sei P, so ist nach Thomson und Joule, und sehr angenähert auch nach Eduard Natanson [1])

$$\delta = b \frac{p - p_1}{P},$$

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 31, S. 502.

wo $\mathfrak{b}$ nur noch von der Anfangstemperatur abhängt, somit nach einigen leichten Reductionen

$$\frac{d\delta}{dv} = \frac{\mathfrak{b}\left((1+\beta t)\frac{dp_0}{Pdv} + \frac{p_0}{P}t\frac{d\beta}{dv}\right)}{1 - \mathfrak{b}\beta\frac{p_0}{P}}.$$

Alles zusammen ist also

$$7)\quad \vartheta\frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{p_0\beta}\Bigg[p_0(1+\beta t) - (Jc_v - p_0 v\beta)\mathfrak{b}\,\frac{(1+\beta t)\frac{dp_0}{Pdv} + \frac{p_0}{P}t\frac{d\beta}{dv}}{1 - \mathfrak{b}\beta\frac{p_0}{P}} - (1+\beta t)\frac{d(p_0 v)}{dv} - p_0 v t\frac{d\beta}{dv}\Bigg].$$

Das Gasthermometer sei ein Luftthermometer, welches unter Normaldruck, wofür $v = V$ sei, gefüllt ist. Aus Regnault's Beobachtungen über die Compressibilität der Luft, wofür drei nach verschiedenen Methoden ausgeführte Messungsreihen vorliegen, hat man zunächst

$\frac{V}{v}$	$\frac{p_0 v}{PV}$			
	1	2	3	Mittel
2,58 71	0,997 79	0,998 48	0,999 45	0,998 57
5,17 43	0,995 15	0,996 08	0,998 35	0,996 53
10,34 85	0,991 48	0,991 82	0,995 31	0,992 87
20,69 70	0,985 70	0,985 31	0,986 22	0,985 74

Die Mittelzahlen lassen sich durch eine Interpolationsformel

$$\frac{p_0 v}{PV} = 1 - 0{,}000\,882\,30\left(\frac{V}{v} - 1\right) + 0{,}000\,008\,902\left(\frac{V}{v} - 1\right)^2$$

ausgleichen, welche in Einheiten der 5. Decimale die Differenzen $+6 \;-5\; -34 \;+34$ übrig lässt. An sich sind diese Differenzen im Verhältniss zu den Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchsreihen nicht erheblich, ihr Gang zusammengehalten mit dem Gang der Zahlen selbst kann aber nicht befriedigen. Für den vorliegenden Zweck reicht die Formel aus.

Für den Spannungscoëfficienten der Luft habe ich aus den Angaben Regnault's[1]) als wahrscheinlichste Werthe abgeleitet

[1]) l. c., S. 71.

für $\frac{V}{v}$ =	0,3421	1,0000	2,3709	4,8100
β =	0,003654	0,003665	0,003681	0,003709

und daraus die Interpolationsformel

$$\beta = 0{,}003\,652\,66 + 0{,}000\,012\,50\frac{V}{v} - 0{,}000\,000\,16\left(\frac{V}{v}\right)^2,$$

welche die Beobachtungen ganz gut wiedergiebt. Regnault hielt eine lineare Gleichung für ausreichend, was auch bis zu einem gewissen Grade der Fall ist. Es wird aber die Zustandsgleichung der Luft in der conventionellen Temperaturscala eines Luftthermometers mit constantem Volumen

$$\frac{pv}{PV} = a + b\frac{V}{v} + c\left(\frac{V}{v}\right)^2 + t\left[l + m\frac{V}{v} + n\left(\frac{V}{v}\right)^2\right],$$

woselbst

a =	+ 1,000 891 20	l =	+ 0,003 655 92
b =	− 0,000 900 10	m =	+ 0,000 009 22
c =	+ 0,000 008 90	n =	− 0,000 000 14

Für $\frac{V}{v} = 20$ z. B. und für $t = 100^0$ findet man hiernach für $\frac{pv}{PV}$ den Werth 1,3648. Nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz sollte diese Grösse 1,3665 sein, das Verhältniss beider ist 0,998 75, während für 0^0 dieses Verhältniss 0,986 45 wird. Die Abweichung vom Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz ist also bei 100^0 jedenfalls kleiner als bei 0^0, was zu erwarten stand. Gleichwohl darf die obige Formel selbstverständlich nicht weit über 100^0 ausgedehnt werden.

Für die Grösse $\mathfrak{d}$, die Temperaturänderung der Luft bei dem adiabatischen Uebergang derselben von dem Drucke einer Atmosphäre zu dem von zwei Atmosphären in dem Thomson-Joule'schen Processe, ergeben die Versuche von Thomson und Joule[1])

bei t =	7,7°	26,8°	53,7°	93,7°
$\mathfrak{d}$ =	0,272°	0,325°	0,204°	0,153°

Die Zahlen sind Mittelwerthe von den in der Tafel I in der unten citirten Abhandlung zusammengestellten Versuchergebnissen, und sie resultiren aus ziemlich abweichenden Einzelzahlen.

Endlich die Grösse c_v, von der wir schon wissen, dass sie am besten mit Hülfe von c_p aus $c_v = \frac{c_p}{k}$ berechnet wird. Regnault

[1]) Philosophical Transactions 1863, p. 587.

giebt für c_p bei Atmosphärendruck die Zahl 0,237 51 [1]), E. Wiedemann [2]) 0,239 23. Da Regnault's Zahl wahrscheinlich zu klein ist [3]), nehme ich das Mittel beider Zahlen 0,238 37 (die unter 18 bis 30 verzeichneten Versuche Regnault's geben 0,238 14, was mit der obigen Mittelzahl fast genau übereinstimmt). Eine Abhängigkeit der c_p von der Temperatur hat bei Luft noch nicht festgestellt werden können. Die Grösse k für Luft ist nach Wüllner gleich 1,405 26 bei 0° und gleich 1,402 89 bei 100°, danach wäre c_v bei 0° Temperatur 0,169 62 und bei 100° gleich 0,16 991. Also wäre c_v mit der Temperatur, wenn auch nur sehr wenig, variabel.

Die Jochmann'sche Formel sollte nur für ein gewöhnliches Luftthermometer nach constantem Volumen angewendet werden, es ist dann $p = P$, $v = V$, und indem

$$\beta_1 = 0{,}003\,665, \quad \xi = \frac{Jc_v}{PV} + \beta_1$$

gesetzt wird, geht diese Formel über in

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\beta_1}\left[1 + \beta_1 t + \xi \mathfrak{b} \frac{a + 2b + 3c + t(l + 2m + 3n)}{1 - \mathfrak{b}\beta_1} + b + 2c + (m + 2n)t\right].$$

Jochmann hat bei Benutzung dieser Formel eine Reihe von Vernachlässigungen eingeführt, die nicht unbedenklich und auch nicht nöthig sind. Da nämlich $l + m + n = \beta_1$ und $a + b + c = 1$ ist, zieht sich die obige Formel zu der für Zahlenrechnung sehr bequemen Gleichung zusammen

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{a + 2b + 3c + (l + 2m + 3n)t}{\beta_1} \frac{1 + \frac{Jc_v}{PV}\mathfrak{b}}{1 - \mathfrak{b}\beta_1}$$

$$= \left(\frac{v}{\frac{dv}{dt}}\right)_{v=V} \frac{1 + \frac{Jc_v\mathfrak{b}}{PV}}{1 - \mathfrak{b}\beta_1}.$$

Die folgende Zusammenstellung enthält nun die Rechnungselemente der Jochmann'schen Gleichung nach den obigen und den sonst schon mitgetheilten Zahlenangaben:

---

[1]) l. c., p. 108.
[2]) Pogg. Ann., Bd. 157, S. 20.
[3]) Vergl. meine Dissertation, S. 18.

t	$\beta_1 \frac{v}{\frac{dv}{dt}}$	$\frac{Jcv}{PV}\mathfrak{d}$	$\beta_1 \mathfrak{d}$	$\beta_1 \vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$	
				berechnet	ausgeglichen
7,7	1,027 407	0,002 454 0	0,000 997	1,030 93	1,030 93
26,8	1,097 579	0,002 121 2	0,000 863	1,100 86	1,100 91
53,7	1,196 408	0,001 842 0	0,000 748	1,199 58	1,199 47
93,7	1,343 367	0,001 382 5	0,000 560	1,345 97	1,346 03

Die ausgeglichenen Werthe der Grösse $\beta_1 \vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ wurden mit Hülfe der aus den berechneten abgeleiteten Interpolationsformel

$$\beta_1 \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = 1{,}002\,717 + 0{,}003\,663\,94\,t$$

erhalten, welche, wie die Vergleichung der beiden letzten Spalten zeigt, völlig ausreicht. Integrirt man diese Gleichung und beachtet, dass $\beta_1 = 0{,}003\,665$ ist, so resultirt

$$\vartheta = c(1 + 0{,}003\,654\,02\,t)^{1{,}000\,29}.$$

Für $t = 0$ folgt $\vartheta_0 = c$, für $t = 100$ aber $\vartheta_{100} = c \cdot 1{,}365\,525$ und indem wir $\vartheta_{100} - \vartheta_0 = 100$ setzen, wird $c = \vartheta_0 = 273{,}5791$ und

$$\vartheta = 273{,}5791\,(1 + 0{,}003\,654\,02\,t)^{1{,}000\,29}$$

als bestimmte Gleichung zwischen ϑ und der definirten conventionellen Temperatur t. Wie sehr aber eine Gleichung dieser Art von den Annahmen über die einzelnen Zahlenwerthe abhängig ist, sieht man, wenn man z. B. für $\frac{p_0 v}{PV}$ nicht das Mittel aller Regnault'schen Versuche, sondern die in einer Versuchsreihe, der ersten, gegebenen Werthe ersetzt, es wird dann

$$\vartheta = 273{,}3944\,(1 + 0{,}003\,653\,55\,t)^{1{,}000\,98}.$$

Der erste Factor 273,5791 bezw. 273,3944 giebt den absoluten Nullpunkt in der betreffenden Temperaturscala, falls die Luft sich bis zu dieser Temperatur so verhält, wie nach den gegebenen Formeln vorauszuberechnen ist. Der Exponent 1,000 29 bezw. 1,000 98 bestimmt die Abweichung der thermodynamischen Temperaturgrade von denen des festgesetzten Thermometers. Zahlenangaben folgen später.

Die entsprechende Berechnung lässt sich auch noch für ein Kohlensäurethermometer ausführen, welches in gleicher Weise definirt ist. Doch sind hier naturgemäss die Berechnungen verwickelter, dafür aber freilich auch sicherer, weil kein Gas so sorgfältig untersucht ist, wie eben Kohlensäure.

Angaben für den Spannungscoëfficienten β der Kohlensäure sind im ersten Bande, Seite 387 und folgende enthalten. Dort sind auch die

Schwierigkeiten angegeben, welche einer analytischen Darstellung von β entgegenstehen. In meiner Dissertation habe ich die Formel abgeleitet

$$\beta = \frac{1}{274{,}5} \frac{1 + \dfrac{2{,}285}{\dfrac{v}{V} + 0{,}00357} \dfrac{1}{274{,}5 + t}}{1 - \dfrac{2{,}285}{\dfrac{v}{V} + 0{,}00357} \dfrac{1}{274{,}5}},$$

woraus folgt

$$\beta_1 = \frac{1}{274{,}5} \frac{\dfrac{v}{V} + 0{,}009671}{\dfrac{v}{V} - 0.004750},$$

Gleichungen, die noch bis zum dreissigfachen Betrage der Normaldichte ausreichen dürften.

Für $\frac{p_0 v}{P V}$ ist an gleicher Stelle aus der zuverlässigsten Versuchsreihe Regnault's, welche ergeben hatte

für $\frac{V}{v}$	$= 2{,}606$	5,212	10,424	20,848
„ $\frac{p_0 v}{P V}$	$= 0{,}9879$	0,9702	0,9352	0,8643

die Formel ermittelt

$$\frac{p_0 v}{P V} = 1 - 0{,}007554 \left(\frac{V}{v} - 1\right) + 0{,}00007738 \left(\frac{V}{v} - 1\right)^2.$$

Da es sich um Anwendung bei niedrigen Drucken (eine bis zwei Atmosphären) handelt, sind zur Berechnung dieser Formel nur die drei ersten Zahlen benutzt, die übrig bleibenden Fehler betragen — 2, + 7, — 5 Einheiten der vierten Decimalstelle. Es wird aber

$$\frac{p v}{P V} = \left[a + b \frac{V}{v} + c \left(\frac{V}{v}\right)^2\right] \left(1 + \frac{t}{274{,}5} \frac{1 + \lambda \dfrac{V}{v}}{1 + \mu \dfrac{V}{v}}\right),$$

woselbst

$a = 1{,}00763182$ $\quad b = -0{,}0077092$ $\quad c = 0{,}00007738$

$\lambda = 0{,}009671$ $\quad \mu = -0{,}004750$

ist. Die Formel darf vielleicht von 1 bis 15 Atmosphären Druck Anwendung finden, wenigstens zur Darstellung eines Theiles der Regnault'schen Ermittelungen. Amagat's Versuche einzubeziehen, ist hier nicht zulässig, weil es sich eben nicht um hohe Drucke handelt,

Andrew's Versuche dürften kaum die Genauigkeit der Regnault'schen haben. Warum von den Regnault'schen Versuchen ein Theil hat ausgeschlossen werden müssen, ist in der genannten Dissertation auseinandergesetzt. Für $\frac{V}{v} = 1$ findet man aus der Formel

$$\frac{p}{P} = 1 + 0{,}00369576\, t,$$

der Spannungscoëfficient für Normaldichte entspricht hiernach dem von Magnus ermittelten Werthe. Ferner ergiebt sich für $p = P$, dass $\frac{v_{100} - v_0}{v_0} = 0{,}3707$, Regnault hat experimentell 0,3710 gefunden, die Uebereinstimmung ist also eine gute, und das beruhigt über den Werth der Formel für unseren Zweck.

Die Jochmann'sche Gleichung geht nach einigen Zwischenrechnungen über in

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\beta_1}\left[\alpha + \frac{t}{274{,}5}\left(\frac{1+\lambda}{1+\mu}\alpha + \frac{\lambda - \mu}{(1+\mu)^2}\right)\right] \frac{1 + \mathfrak{b}\frac{Jc_v}{PV}}{1 - \mathfrak{b}\beta_1},$$

woselbst

$$\alpha = a + 2b + 3c = +0{,}9924455$$

ist. Bedeutende Schwierigkeiten bietet die Annahme für c_v, Jochmann hat die Grösse constant gesetzt, was aber nicht angeht, da c_p nach allen Beobachtungen variabel mit der Temperatur ist. Für Atmosphärendruck finde ich aus Regnault's Beobachtungen [1])

$$c_p = 0{,}1871 + 0{,}000272\, t,$$

Eilhard Wiedemann giebt die Formel [2])

$$c_p = 0{,}19608 + 0{,}000211\, t,$$

von der obigen bei niedrigen Temperaturen sehr stark abweichend. Indessen haben Formeln der obigen Art überhaupt nur wenig Werth. Die Grösse c_p bedeutet nämlich die specifische Wärme für die Temperatur t; als solche wird sie überhaupt nicht beobachtet, sondern aus der beobachteten mittleren specifischen Wärme für weite Temperaturintervalle errechnet. Eine solche Errechnung kann sich nur auf eine bestimmte Gleichung stützen, und alles hängt also davon ab, was für eine Gleichung man für die mittlere specifische Wärme ansetzt. So hat E. Wiedemann für diese mittlere specifische Wärme $\bar{c}_p$ zwischen 22° und 100°, 26° und 150°, 26° und 200° die Werthe erhalten 0,2088, 0,2152, 0,2196, welche durch eine lineare Function $a' + b'(t_2 - t_1)$ darstellbar sind. Sie lassen sich aber mit auffallender Genauigkeit auch durch diese Function darstellen

[1]) Relation des expériences, tome II, p. 123 ff.
[2]) Pogg. Ann., Bd. 157, S. 25.

$$\bar{c}_p = a - \frac{b}{(274{,}5 + t_1)(274{,}5 + t_2)},$$

wo $t_2 - t_1$ das Temperaturintervall, für welches $\bar{c}_p$ gelten soll, bedeutet, denn die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung betragen kaum eine Einheit der vierten Decimale, wenn man $a = 0{,}257\,22$ $\log b = 3{,}730\,20$ setzt. Aus dieser Formel aber würde mit $t_1 = 0$ folgen

$$c_p = \frac{d\bar{c}_p t}{dt} = 0{,}257\,22 - \frac{5373}{(274{,}5 + t)^2}$$

und damit ergiebt sich für 0°, 100°, 200°

$$c_p = 0{,}1859 \qquad 0{,}2189 \qquad 0{,}2333,$$

während die lineare Formel zu den Werthen führt

$$c_p = 0{,}1961 \qquad 0{,}2172 \qquad 0{,}2383,$$

die von jenen sehr stark abweichen, nämlich um die Beträge — 102, + 17, — 50 in Einheiten der vierten Decimale. Welche Formel anzuwenden ist, lässt sich nicht sagen; keine von beiden ist eine rationelle Formel, ich würde die hier gegebene vorgezogen haben, wenn die Regnault'schen Beobachtungen sich durch sie ebenfalls darstellen liessen, was aber nicht der Fall ist. Unter diesen Umständen sind alle späteren Berechnungen sowohl mit Regnault's als mit E. Wiedemann's Zahlen geführt. Die specifische Wärme bei constantem Druck hängt auch von der Dichte des Gases ab, jedoch nach Regnault's Versuchen anscheinend nicht in nennenswerthem Grade innerhalb der hier in Betracht kommenden Dichten.

Für $\frac{c_p}{c_v}$ findet Wüllner[1]) bei 0° bezw. 100° die Werthe 1,3113 bezw. 1,2843. Hiernach ergiebt sich

$c_v = 0{,}1426 + 0{,}000\,247\,t$ mit Regnault's Gleichung für c_p

$c_v = 0{,}1489 + 0{,}000\,203\,t$ mit Wiedemann's Gleichung für c_p.

Diese specifische Wärme c_v scheint ziemlich erheblich von der Gasdichte abzuhängen, denn Jolly giebt als Werthe unter Drucken von 10 bis 20 Atmosphären für Kohlensäure $0{,}165\,77 + 0{,}206\,1\,\varrho$, wo ϱ die Dichte bedeutet, worauf auch Bd. I, S. 461 hingewiesen ist. Auch dieses kommt jedoch für unseren Fall nicht in Betracht.

Endlich b ist wiederum aus den Beobachtungen von Thomson und Joule entnommen, welche ergeben für

$t =$	7,1	35,6	54,0	95,5
$b =$	1,309	1,020	0,883	0,642.

Für Kohlensäure ist noch eine sehr sorgfältig ausgeführte Bestimmung der Grösse b von Eduard Natanson vorhanden[2]). Leider ist bei

[1]) Lehrbuch der Experimentalphysik 1896, Bd. 2, S. 553.

[2]) Wiedemann's Ann., Bd. 31, S. 502.

dieser Bestimmung nur auf die Abhängigkeit vom Drucke geachtet worden, dagegen nicht auf die gerade für uns so wichtige Abhängigkeit von der Temperatur, die Bestimmung ist nur bei einer Temperatur, gegen 20°, ausgeführt und bleibt daher für diese Untersuchung fruchtlos.

Mit den Thomson-Joule'schen Zahlen für $\mathfrak{d}$ und allen früheren Angaben findet man nun

c_v nach Wüllner-Wiedemann:

t	$\beta \cdot \frac{v}{dv}\frac{}{dt}$	$\frac{Jc_v}{PV}$	$\beta_1 \mathfrak{d}$	$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$	
				berechnet	ausgeglichen
7,1	1,018 864	0,012 222 9	0,004 837 8	281,45	281,39
35,6	1,124 908	0,012 693 8	0,003 769 7	309,48	309,54
54,0	1,193 372	0,012 997 9	0,003 263 4	327,67	327,72
95,5	1,347 788	0,013 683 5	0,002 376 4	368,76	368,71

c_v nach Wüllner-Regnault:

7,1	1,018 864	0,011 739 3	0,004 837 8	281,28	281,23
35,6	1,124 908	0,012 311 8	0,003 769 7	309,37	309,42
54,0	1,193 372	0,012 681 4	0,003 263 4	327,59	327,63
95,5	1,347 788	0,013 515 0	0,002 376 4	368,72	368,68

Die ausgeglichenen Werthe für $\vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ wurden mit Hülfe der Gleichung:

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = 274{,}38 + 0{,}987\,78\,t$$

respective

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = 274{,}20 + 0{,}989\,35\,t$$

erhalten.

Jochmann hat andere Interpolationsformeln verwendet, indem er $\vartheta = a + bt + ct^2$ annahm und a, b, c mit Hülfe der von ihm berechneten Werthe für $\vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ und der Bedingung $\vartheta_{100} - \vartheta_0 = 100$ bestimmte.

Die Integration der obigen Gleichungen ergiebt:

$$\vartheta = 273{,}831\ (1 + 0{,}003\,600\,0\,t)^{1{,}012\,38}$$

respective

$$\vartheta = 273{,}732\ (1 + 0{,}003\,608\,0\,t)^{1{,}010\,77}.$$

Auch diese Gleichungen sind später auszuwerthen, bemerkenswerth

ist aber schon jetzt, wie viel erheblicher der Exponent ist als bei Luft, während die übrigen Constanten ganz gut mit den für Luft abgeleiteten übereinstimmen.

55. Thermokinetische Temperaturscala.

In einem Aufsatz „Ueber die Bestimmung der absoluten Temperatur" hat Boltzmann nachgewiesen, dass zur Ermittelung einer Scala für diese Temperatur immer Grössen, wie specifische Wärmen, Erwärmungen bei Compression u. s. f., erforderlich sind, mit anderen Worten, dass Druck, Volumen und conventionelle Temperatur hierzu nicht ausreichen. Das betrifft aber nur die thermodynamische Temperaturscala und folgt schon eigentlich aus dem Begriff dieser Scala, man sehe beispielsweise die Formeln für die specifischen Wärmen auf Seite 77 des ersten Bandes. Anders verhält es sich mit der thermokinetischen Temperaturscala, für diese ist eine bestimmte Definition, ganz unabhängig von Druck, Volumen u. s. f. vorhanden; tritt die thermokinetische Temperatur in der Zustandsgleichung mit diesen Grössen in Verbindung, so muss sie sich aus dieser Gleichung berechnen lassen, wenn die darin enthaltenen Constanten bekannt sind. Letzteres ist allerdings nicht der Fall, man kann jedoch auch hier zu einer Vergleichung mit einer conventionellen Temperaturscala gelangen. Dieses habe ich ebenfalls in meiner Dissertation dargethan und will ich hier weiter entwickeln und genauer durchführen.

Der erste Versuch hierzu ist auch auf diesem Gebiete von William Thomson gemacht worden. Sind nämlich die Zustandsgleichungen in der absoluten, bezw. conventionellen Temperaturscala

$$\vartheta = f(p, v), \qquad t = \varphi(p, v),$$

so hat man

$$\vartheta - t = f - \varphi. \tag{1}$$

Thomson nimmt für die erste Gleichung an[1])

$$pv = A\vartheta + B + \frac{1}{v}\left(C + \frac{D}{\vartheta} + \frac{E}{\vartheta^2}\right)$$

und bestimmt die Grössen A, B, C, D, E mit Hülfe der Regnault'schen Untersuchungen über die Compressibilität der Luft bei 4,75° und seiner eigenen über den Uebergang der Luft bei 17° aus einem höheren Druck zu einem niederen. Inzwischen hat schon Jochmann darauf aufmerksam gemacht, dass die Berechnung nicht zutreffend sein kann, da nirgend von der Definition der absoluten Temperatur Gebrauch gemacht ist[2]). Ich selbst bin in folgender Weise verfahren.

---

[1]) Philosophical Transactions 1854, p. 355 ff.

[2]) Diesen Einwand scheint Thomson anerkannt zu haben, da er später auf diese Methode nicht mehr zurückgekommen ist, wenngleich er die schöne Arbeit Jochmann's nirgend erwähnt.

Zur Vergleichung soll wieder ein Gasthermometer mit constantem Volumen dienen. Die Zustandsgleichung nach absoluter Temperatur sei

2) $$p(v - b) = K\vartheta,$$

woselbst K noch eine Function von v und ϑ sein kann. Setzt man

3) $$\gamma = \frac{\frac{\partial K}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial K}{\partial v}} \frac{\vartheta}{v - b},$$

so wird

$$\vartheta \left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_v = \frac{p(1 + \gamma)}{1 + \frac{v - b}{\vartheta} \frac{1}{\left(\frac{dv}{d\vartheta}\right)_p}},$$

somit

4) $$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = (1 + \gamma) \frac{p}{\left(\frac{dp}{dt}\right)_v} - \gamma \frac{v - b}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_p}.$$

Es ist also die Kenntniss von γ als Function von ϑ und v nothwendig. Nach der van der Waals'schen Zustandsgleichung (Bd. I, S. 367, Gleichung 1_4) ist

$$K = R - \frac{a(v - b)}{\vartheta v^2},$$

somit

$$\frac{\partial K}{\partial \vartheta} = \frac{a(v - b)}{v^2 \vartheta^2}, \quad \frac{\partial K}{\partial v} = -\frac{a}{\vartheta v^2} + \frac{2a(v - b)}{\vartheta v^3}$$

und

5_1) $$\gamma = \frac{v}{v - 2b}.$$

Nach der Gleichung von Clausius wäre (Bd. I, S. 367, Gleichung 2)

$$K = R - \frac{Ra'(v - b)}{\vartheta^2 (v + \beta)^2},$$

also in gleicher Rechnung

5_2) $$\gamma = 2 \frac{v + \beta}{v - 2b - \beta},$$

in beiden Fällen ist γ nur Function von v, nicht aber von ϑ. Die von Battelli erweiterte Clausius'sche Gleichung (Bd. I, S. 368, Gleichung 7) giebt den viel complicirteren Werth:

5_3) $$\gamma = \frac{a'(m + 1)\vartheta^{-m} - a''(n + 1)\vartheta^{-n}}{a'\vartheta^{-m} - a''\vartheta^{-n}} \frac{v + \beta}{v - 2b - \beta},$$

also das Product einer Function nach ϑ und einer nach v, Unabhängigkeit von ϑ tritt nur dann ein, wenn $K = A + B\vartheta^\alpha f(v)$ ist.

Für Verhältnisse, wie wir sie hier zu betrachten haben, sind b und β gegen v zu vernachlässigen. Alsdann ergiebt

5_4) die van der Waals'sche Gleichung: $\gamma = 1$

5_5) die Clausius'sche Gleichung: $\gamma = 2$.

Aus der Battelli'schen Gleichung lässt sich nichts schliessen, da der Factor nach ϑ alle möglichen Werthe haben zu können scheint. Sieht man von der Battelli'schen Gleichung als rationell nicht ableitbar ab, so bleiben zunächst nur die beiden Werthe $\gamma = 1$ oder $\gamma = 2$. Da die Clausius'sche Gleichung, wie wir gesehen (Bd. I, Achtes Capitel), der Erfahrung viel besser entspricht als die van der Waals'sche, wird man geneigt sein, eher $\gamma = 2$ als $\gamma = 1$ anzusetzen. Die van der Waals'sche Gleichung, wie sie nach dem Virialprincip eigentlich lauten sollte (Bd. I, S. 267, Gleichung 1_2), würde geben

$$K = \left(v + b - \frac{a}{R\vartheta}\right)\frac{v-b}{v^2}$$

und

5_6) $$\gamma = \frac{a v}{2 b^2 R\vartheta + a(v - 2b)}.$$

Unter gleichen Verhältnissen und für nicht zu hohe Temperaturen wäre auch in diesem Falle $\gamma = 1$.

Aus der in diesem Buche abgeleiteten wahrscheinlichsten Zustandsgleichung folgt

$$K = \left(R + \frac{Rb}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v}\right)\frac{v-b}{v},$$

F_1, F_2 sind Functionen von ϑ, möglicher Weise lineare. Daraus folgt für constantes k

5_7) $$\gamma = \frac{\dfrac{Rb}{v}\dfrac{3k-5}{4k}\left(\dfrac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} + \dfrac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta} - \left(\dfrac{dF_1}{d\vartheta} + \dfrac{dF_2}{d\vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right)}{\dfrac{b}{v}\left(R + \dfrac{Rb}{v}\left(\dfrac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} - \dfrac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v}\right) + (v-b)\left(-\dfrac{Rb}{v}\left(\dfrac{7k-5}{4k}\right)\right)\left(\dfrac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} + \dfrac{1}{3}\dfrac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v} + \dfrac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v}\right)},$$

ein, wie man sieht, recht complicirter Ausdruck. Auf S. 479 und 480 des ersten Bandes habe ich gezeigt, dass die von $\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}$ abhängenden Stossglieder immer gering sind den anderen gegenüber; ferner ist

auch Rb eine kleine Zahl, lässt man dieses alles fort und auch Producte kleiner Glieder, so bleibt

$$5_3) \qquad \gamma = \frac{\frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta} - \left(\frac{dF_1}{d\vartheta} + \frac{dF_2}{d\vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right)}{v\left(\frac{1}{3}\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v} + \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v}\right)}$$

oder

$$5_9) \qquad \gamma = \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}} - \vartheta\left(\frac{dF_1}{d\vartheta} + \frac{dF_2}{d\vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right)}{F_1 + \frac{4}{3} F_2 v^{-\frac{1}{3}}},$$

F_2 ist wahrscheinlich eine negative Grösse, ebenso bei Gasen wenigstens $\frac{dF_1}{d\vartheta} + \frac{dF_2}{d\vartheta} v^{-\frac{1}{3}}$, somit scheint γ grösser zu sein als 1, wenn auch, weil $F_2 v^{-\frac{1}{3}}$ und $\left(\frac{dF_1}{d\vartheta} + \frac{dF_2}{d\vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right)\vartheta$ klein sein dürften gegen $F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}$, vielleicht nicht viel von 1 verschieden.

Da nun sowohl die van der Waals'sche als die Clausius'sche Gleichung sich als Näherungsgleichungen unserer Zustandsgleichung herausgestellt haben, und die Anwendung dieser Zustandsgleichung einstweilen noch ausgeschlossen ist, werde ich die folgenden Rechnungen sowohl mit $\gamma = 1$ als mit $\gamma = 2$ ausführen. Wir haben dann aber, indem wir ein Thermometer voraussetzen, welches bei einer Atmosphäre Druck gefüllt ist, wofür v gross im Verhältniss zu b ist:

$$6_1) \qquad \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{2p}{\frac{dp}{dt}} - \frac{v}{\frac{dv}{dt}}$$

oder nach Clausius

$$6_2) \qquad \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{3p}{\frac{dp}{dt}} - \frac{2v}{\frac{dv}{dt}}.$$

Für ein Thermometer mit constantem Volumen ist

$$7) \qquad p = p_0 (1 + \beta t),$$

also

$$\frac{v}{\frac{dv}{dt}} = -v \frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}} = -v \frac{1 + \beta t}{\beta} \frac{dp_0}{dv} - v p_0 \frac{t d\beta}{\beta dv}$$

und

$$8_1) \quad \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{2(1+\beta t)}{\beta} + \frac{v}{\beta}\left((1+\beta t)\frac{dp_0}{dv} + p_0 t \frac{d\beta}{dv}\right), \text{ für } \gamma = 1.$$

$$8_2) \quad \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{3(1+\beta t)}{\beta} + 2\frac{v}{\beta}\left((1+\beta t)\frac{dp_0}{dv} + p_0 t \frac{d\beta}{dv}\right), \text{ für } \gamma = 2.$$

56. Vergleichung der absoluten Temperaturscalen mit den conventionellen.

Indem wir wieder alles auf $v_0 = V$ beziehen und von den Angaben des voraufgehenden Abschnittes Gebrauch machen, wird für Luft

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{(a-c) + t(l-n)}{l+m+n}, \quad \gamma = 1,$$

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{(a-b-3c) + t(l-m-3n)}{l+m+n}, \quad \gamma = 2$$

und mit den früher (S. 11) zusammengestellten Zahlen

$$\vartheta = 272{,}981\ (1 + 0{,}00365283\, t)^{1{,}002447}, \ \gamma = 1,$$
$$\vartheta = 273{,}114\ (1 + 0{,}00364070\, t)^{1{,}004902}, \ \gamma = 2.$$

Für Kohlensäure ist zunächst (S. 15)

$$\beta_1 \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = (1+\gamma)(1+\beta_1 t) - \gamma\left[\alpha + \frac{t}{274{,}5}\left(\frac{1+\lambda}{1+\mu}\alpha + \frac{\lambda-\mu}{(1+\mu)^2}\right)\right],$$

woselbst noch

$$\alpha = a + 2b + 3c$$

ist, demnach wird, indem wir (S. 15)

$$\beta_1 = 0{,}00369576, \ \alpha = 0{,}992445, \ \frac{1}{274{,}5}\left(\frac{1+\lambda}{1+\mu}\alpha + \frac{\lambda-\mu}{(1+\mu)^2}\right) = 0{,}00372086$$

haben,

$$\vartheta = 272{,}319\ (1 + 0{,}00364031\, t)^{1{,}00684}, \ \gamma = 1,$$
$$\vartheta = 274{,}060\ (1 + 0{,}00359133\, t)^{1{,}01877}, \ \gamma = 2.$$

Nunmehr berechne ich für die thermodynamische wie für die thermokinetische Scala die Abweichungen der Temperaturangaben von denen eines Thermometers aus gleichem Stoff für constantes Volumen, für alle Temperaturen zwischen 0 und 100° von 10 zu 10° und erhalte in Tausendtheilen des Grades

I. Für Luft:

t	$\vartheta - (\vartheta_0 + t)$		
	thermodynamische Scala	thermokinetische Scala	
°C.		$\gamma = 1$	$\gamma = 2$
0	0	0	0
10	0	— 4	— 7
20	0	— 6	— 13
30	— 1	— 8	— 16
40	— 1	— 9	— 18
50	— 1	— 10	— 19
60	— 1	— 9	— 18
70	— 1	— 8	— 15
80	0	— 6	— 12
90	0	— 3	— 6
100	0	0	0

II. Für Kohlensäure:

t	$\vartheta - (\vartheta_0 + t)$			
	thermodynamische Scala		thermokinetische Scala	
°C.	c_p Regnault	c_p Wiedemann	$\gamma = 1$	$\gamma = 2$
0	0	0	0	0
10	— 15	— 18	— 10	— 20
20	— 26	— 31	— 17	— 34
30	— 34	— 40	— 22	— 45
40	— 40	— 46	— 25	— 51
50	— 41	— 47	— 26	— 53
60	— 39	— 45	— 24	— 50
70	— 33	— 39	— 21	— 43
80	— 25	— 29	— 16	— 32
90	— 13	— 16	— 9	— 18
100	0	0	0	0

In beiden Fällen giebt das betreffende Gasthermometer nach constantem Volumen höhere conventionelle Temperaturen an als absolute; die abgelesene conventionelle Temperatur ist also zu verringern, um auf absolute Temperatur zu gelangen. Ferner zeigt sich, dass für Gasthermometer der hier betrachteten Art, die also bei 0° C. Atmosphärendruck aufweisen, die Reductionszahlen ziemlich geringfügig sind, sie erreichen bei Luft selbst nach der grössten Schätzung nur etwa 0,02° und bei Kohlensäure nur gegen 0,053°.

Wir haben Grund anzunehmen, dass sie bei Wasserstoff kaum 0,001 erreichen würden. Die Reductionen steigen rascher an als sie fallen. Bei Luft sind die Reductionen für die thermokinetische Scala nach beiden Annahmen — ob nach der van der Waals'schen oder nach der Clausius'schen Zustandsgleichung — grösser als die thermodynamische, bei Kohlensäure jedoch nach der einen Annahme — der van der Waals'schen Gleichung — kleiner, nach der anderen — der Clausius'schen Gleichung — grösser als für die thermodynamische. Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass wahrscheinlich die thermokinetische Scala mit der thermodynamischen übereinstimmt, die Abweichungen liegen vermuthlich an der Unsicherheit der so verschiedenen Zahlenangaben. Thomson und Joule haben für die thermodynamische Scala unter Zugrundelegung anderer Beobachtungsergebnisse noch viel grössere Reductionszahlen auf Luftthermometer erhalten als hier für die thermokinetische, und fast so grosse, wie hier für Kohlensäure abgeleitet sind. Viel besser ist die Uebereinstimmung der verschiedenen Reductionszahlen für Kohlensäure; namentlich gilt dieses, wenn man $\gamma = 2$ ansetzt. Für diese Reductionszahlen gewinnt man noch eine gewisse Bestätigung in Folgendem. Chappuis[1]) hat den Gang eines Wasserstoffthermometers mit dem eines Kohlensäurethermometers, beide Thermometer von der oben bezeichneten Art, mit äusserster Sorgfalt und Genauigkeit verglichen. Demnach sind die scheinbaren Temperaturdifferenzen $t_H - t_{CO_2}$ in $0{,}001^0$

bei	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0	100^0
	0	−25	−43	−54	−59	−59	−53	−43	−31	−16	0

Da die Angaben eines Wasserstoffthermometers von denen der absoluten Scala kaum um wenige Tausendtheile abweichen werden, stellen diese Zahlen fast genau die Reductionen auf absolute Temperatur schon vor. Man findet nun als Abweichungen gegen die vier oben aufgeführten Reductionsreihen, die ich von links nach rechts mit 1, 2, 3, 4 bezeichnen will,

bei	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0	100^0
1)	0	−10	−17	−20	−19	−18	−14	−10	−6	−3	0
2)	0	−7	−12	−14	−13	−12	−8	−4	−2	0	0
3)	0	−15	−26	−32	−34	−33	−29	−22	−15	−7	0
4)	0	−5	−9	−9	−8	−6	−3	0	+1	+2	0

Namentlich die Uebereinstimmung mit der für $\gamma = 2$ gerechneten Reihe 4) ist eine gute, doch steigen in allen Fällen die beobachteten Reductionszahlen rascher an als die berechneten.

Für Luft besteht eine ähnliche directe Vergleichsreihe nicht, doch kann man zu einer solchen über Stickstoff gelangen. Die Resultate sind:

[1]) Travaux et memoirs du Bureau international des poids et mesures, Bd. VI.

bei	$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
ist												
$t_H - t_{Luft} =$		0°	−6	−10	−11	−10	−9	−5	−1	+2	+3	0

Die Abweichungen gegen die Berechnung für die absolute Temperatur betragen hiernach, wenn die drei mitgetheilten Reductionsreihen mit 1), 2), 3) bezeichnet werden:

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1)	0	−6	−10	−10	−9	−8	−4	0	+2	+3	0
2)	0	−2	−4	−3	−1	+1	+4	+7	+8	+6	0
3)	0	+1	+3	+6	+8	+10	+13	+16	+14	+9	0

Hier ist die Uebereinstimmung gerade für $\gamma = 2$ die schlechteste, am besten passt noch die Annahme $\gamma = 1$. Die Differenzen sind so gross, wie die Reductionszahlen selbst und systematisch.

Erklären kann ich die Abweichungen nicht, vieles wird an den Reductionsformeln liegen, für welche rationelle Annahmen eben nicht vorhanden sind.

Es ist im höchsten Grade zu bedauern, dass eine so wichtige Frage wie die nach der absoluten Temperatur, selbst für den gebräuchlichsten Theil der Scala mit so dürftigem und unsicherem Material behandelt werden muss. Ich hielt es aber für zweckmässiger, dem Leser lieber etwas zu bieten, als ihn ganz im Dunkeln zu lassen.

Zuletzt noch einige Bemerkungen. Wir hatten für die thermodynamische Scala (S. 12)

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \left(\frac{v}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_p} \right)_{v=V} \frac{1 + \frac{J c_v \mathfrak{b}}{PV}}{1 - \mathfrak{b}\beta_1}$$

und andererseits für die thermokinetische

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = (1 + \gamma) \frac{p}{\left(\frac{dp}{dt}\right)_v} - \gamma \left(\frac{v}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_p} \right)_{v=V}.$$

Stimmen beide Scalen überein, so wäre hiernach (S. 13 u. 19), falls

$$\beta_1 \left(\frac{v}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_p} \right)_{v=V} = y$$

gesetzt wird,

$$y \frac{1 + \frac{J c_v \mathfrak{b}}{PV}}{1 - \mathfrak{b}\beta_1} = (1 + \gamma)(1 + \beta_1 t) - \gamma y,$$

woraus γ zu berechnen wäre durch

$$\gamma = \frac{1}{1 + \beta_1 t - y}\left(\frac{1 + \frac{J c_v \mathfrak{b}}{PV}}{1 - \mathfrak{b}\beta_1} y - (1 + \beta_1 t)\right).$$

Mit den Zahlenangaben auf S. 17 findet man hiernach für Kohlensäure:

$t = 7{,}1^0$	35,6	54,0	95,5	
$\gamma = 1{,}89$	1,83	1,84	1.93,	c_p nach E. Wiedemann
$\gamma = 1{,}79$	1,77	1,79	1,90,	c_p nach Regnault,

Werthe, die mit einander auffallend übereinstimmen und auch einen Gang mit der Temperatur nicht recht erkennen lassen. Ihr Mittel weicht von 2 nur wenig ab. Dabei treten diese Werthe als Brüche kleiner Zahlen auf, wodurch die gute Uebereinstimmung noch auffallender wird. Die Annahme, dass γ constant und gleich 2 angenommen werden darf, bestätigt sich also für Kohlensäure ganz gut. Doch darf nicht vergessen werden, dass der Nachweis sich auf so geringe Drucke wie 1 bis 2 Atmosphären und so hohe Temperaturen wie die von 0 bis 100° C. bezieht. Indessen sahen wir ja (Bd. I, S. 458), dass die Clausius'sche Gleichung, der jener Werth von γ für geringe Drucke entspricht, ein ziemlich ausgedehntes Geltungsbereich hat. Entsprechende Berechnungen bei grösseren Dichten auszuführen, fehlen leider die Daten.

Neuerdings werden von der Deutschen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Versuche gemacht, eine absolute Temperaturscala auf Strahlungsvorgänge zu begründen. Die Theorie solcher Vorgänge ist von Clausius begründet und von Wien, Planck, Boltzmann, Lummer, Pringsheim und anderen Forschern ausgebildet worden, doch wird sie praktisch naturgemäss wesentlich für hohe Temperaturen Anwendung finden können.

Zehntes Capitel.

Die Flüssigkeiten.

57. Die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten.

Angesichts der so complicirten Annahmen, die wir über die Beschaffenheit der Flüssigkeit zu machen gezwungen sind, wäre es fast verwunderlich, wenn zur Beschreibung ihres Zustandes eine einfache Gleichung angegeben werden könnte. Flüssigkeiten sehen wir als ein Gemisch von Molekeln aller möglichen Constitution an, worunter sich selbst dampfförmige, gasförmige und in Atome zerlegte Molekeln befinden. Berücksichtigt man noch, dass das Verhältniss der einzelnen Componenten in diesem Gemisch zu einander je nach dem Zustand (der Temperatur und der Dichte) in sehr weiten Grenzen wechselt, so wird man eigentlich um eine Definition für wirkliche Flüssigkeiten überhaupt in Verlegenheit sein. Und in der That lässt sich eine solche physikalisch nicht wohl angeben, und wenn man eine solche angiebt, nicht unter allen Umständen aufrecht erhalten, namentlich nicht an den Grenzübergängen zur Starrheit einerseits und zur Dampfförmigkeit andererseits. Weiss man doch noch nicht einmal, welches Molekulargewicht den Flüssigkeiten zuzuschreiben ist, ob nicht z. B. die Formel für Wasser bei 0° eher H_3O_4 lautet als H_2O (vergl. S. 54).

Dementsprechend ist auch noch keine Zustandsgleichung bekannt, welche den Flüssigkeiten rationell zugeschrieben werden könnte. Die van der Waals'sche ist, wie wir bereits wissen und wie aus dem Folgenden noch schärfer erhellen wird, keine solche Gleichung. Nur um eine Anpassung innerhalb eines mehr oder minder engen Zustandsintervalls kann es sich handeln. Es sei an das berühmteste Beispiel der isopiestischen Zustandsgleichung des Wassers erinnert. Unzählige Versuche sind gemacht worden, die Ausdehnung des Wassers unter constantem Druck durch die Wärme analytisch durch eine Formel darzustellen, aber selbst für das Intervall 0 bis 100° sind bis zu fünf verschiedenen Gleichungen aufgestellt, deren jede nur für einen Abschnitt dieses Intervalls gilt.

Es kann sich daher im Folgenden nur um eine gewisse Uebersicht handeln.

Gelten die Zustandsgleichungen des Virialprincips auch für Flüssigkeiten ohne Rücksicht auf deren Zusammensetzung aus so heterogenen Molekeln, so sollte nach van der Waals der Druck proportional der Temperatur sein. Es betragen nun nach Amagat's Versuchen, die wohl die ausgedehntesten sind, über welche die Wissenschaft verfügt [1]), für je 10^0 C. die Druckzunahmen Δp in Atmosphären für

1. Aether.

v	0 bis 10^0	10 bis 20^0	20 bis 30^0	30 bis 40^0	40 bis 50^0	50 bis 60^0	60 bis 70^0	70 bis 80^0	80 bis 90^0	90 bis 100^0
	Δp									
1,000	100	99	99	97	97	95	96	94	92	92
0,990	105	104	103	101	100	99	98	97	—	—
0,980	108	107	107	105	104	103	102	102	—	—
0,970	112	111	110	109	109	109	106	—	—	—
0,960	117	115	114	113	114	—	—	—	—	—
0,950	121	121	119	118	—	—	—	—	—	—
0,940	126	124	124	—	—	—	—	—	—	—

In allen Reihen nimmt also die Druckzunahme mit wachsender Temperatur ab, wenn auch freilich nicht sehr bedeutend.

2. Wasser.

v	0 bis 10^0	10 bis 20^0	20 bis 30^0	30 bis 40^0	40 bis 50^0	50 bis 60^0	60 bis 70^0	70 bis 80^0	80 bis 90^0	90 bis 100^0
	Δp									
10000	2,7	32	58	79	101	123	127	143	155	167
9995	3,3	32	59	79	101	121	130	143	155	—
9985	4,5	33	60	80	102	118	133	145	155	—
9975	5,5	34	61	82	102	120	133	145	156	—
9950	8,5	38	62	84	105	121	134	147	158	—
9925	12	40	65	86	107	122	135	149	—	—
9900	16	43	67	88	107	125	137	150	—	—
9850	22	49	72	92	112	128	141	—	—	—
9800	29	55	78	96	116	132	—	—	—	—
9750	37	61	83	100	128	—	—	—	—	—
9700	45	67	89	107	—	—	—	—	—	—

Wasser verhält sich hiernach ganz anders als Aether; nicht nur wächst hier der Spannungsunterschied für gleiche Temperaturintervalle

[1]) Annales de chimie et de physique 1893, Tome 29, p. 514.

mit wachsender Temperatur an, statt wie beim Aether abzunehmen, sondern das Anwachsen ist auch sehr bedeutend. Hier genügt also eine lineare Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur ganz gewiss nicht. Aethylalkohol scheint sich ähnlich wie Wasser zu verhalten, wenn auch die Zunahme des Spannungsunterschiedes nur sehr gering ist, bei Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff, die freilich nur zwischen 0^0 und 39^0 bezw. 49^0 untersucht sind, kann die Constanz des Spannungsunterschiedes für gleiche Temperaturintervalle angenommen werden. Aber die ganz enormen Aenderungen bei Wasser genügen schon, die Unzulänglichkeit der van der Waals'schen und aller ähnlich gebauten Gleichungen darzuthun.

Die Clausius'sche Gleichung giebt als Isotherme

$$1) \quad p = A\vartheta + \frac{B}{\vartheta}.$$

Diese schliesst sich den obigen Zahlen annähernd an; doch kann man die Zahlen auch mit dieser nicht hinreichend darstellen, es bleiben Differenzen, die bis zu 10 Proc. gehen und anscheinend viel grösser sind, als die möglichen Beobachtungsfehler, wenn man auch letztere nicht zu gering schätzen darf. Die Differenz scheint systematisch zu sein; stimmen die berechneten Zahlen mit den beobachteten an den Enden der Reihe überein, so sind die berechneten mittleren Zahlen gegen die beobachteten zu klein.

Gleicht man beispielsweise die erste Reihe, für eine Dichte gleich 1, nach dieser Formel vollständig aus, so wird $A = 377{,}51$, $B = -28\,383\,800$ und die Differenzen gegen die beobachteten Zahlen betragen

$$+ 7{,}4;\ + 3{,}2;\ - 0{,}2;\ - 0{,}8;\ - 4{,}2;\ - 9{,}4;\ + 2{,}0;\ + 0{,}1;$$
$$+ 1{,}0;\ + 0{,}9.$$

Den Eindruck jedoch gewinnt man, dass die Formel physikalisch selbst für Wasser zulässig ist, und das will schon viel sagen, da Wasser offenbar einen ganz extremen Fall bildet. Die Grösse B ergiebt sich in diesem Fall als negativ, wie die Clausius'sche Formel verlangt (vergl. jedoch Seite 38, wo sich das Gegentheil ergeben wird), bei Aether wäre B im Gegentheil positiv, was der Clausius'schen Gleichung nicht entsprechen würde.

Die hier abgeleitete Zustandsgleichung ergiebt für den Spannungscoëfficienten gleichfalls eine Abhängigkeit von der Temperatur. Wir hätten (Bd. I, S. 482, am Ende)

$$2) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v} + \frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}\left(\frac{7k-5}{4k} + \frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial \vartheta}\vartheta \log\frac{\vartheta}{v}\right)$$
$$- \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right)\frac{1}{v^2}.$$

Die Grösse k wird für Wasser bei 0^0 zu 1 angegeben, bei 100^0 dürfte sie 1,25 betragen, also liegt $\frac{3k-5}{4k}$ zwischen $-\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{4}$. Somit haben wir für $\vartheta^{\frac{3k-5}{4k}}$ Werthe zwischen 0,065 und 0,246, der erste Factor des zweiten Gliedes wächst also von 0 bis 100^0 auf den etwa vierfachen Betrag. Im zweiten Factor liegt $\frac{7k-5}{4k}$ zwischen $+\frac{1}{2}$ und $+\frac{3}{4}$, auch dieses Glied wächst; $\frac{\partial k}{\partial \vartheta}$ ist positiv und wächst sehr wahrscheinlich mit ϑ, denn bei 25^0 ist $k = 1{,}010$, bei 50^0 bereits 1,036, bei 100^0 aber 1,25; $log\,\vartheta$ wächst ebenfalls; $\frac{5}{4k^2}$ nimmt freilich von 1,25 bis 0,8 ab; ebenso $\frac{5}{4k^2}\vartheta\, log\,\vartheta$ von etwa 1900 bis 1770; da indessen $\frac{\partial k}{\partial \vartheta}$ nur etwa 0,0006 beträgt, fällt das ganze zweite Glied unter normalen Verhältnissen nur sehr wenig ins Gewicht, im Ganzen wird also der zweite Factor mit wachsendem ϑ zunehmen, also jedenfalls das ganze mit Rb multiplicirte Glied. Von $\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta}$ und $\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}$ wissen wir nicht, ob sie constant sind, wachsen oder abnehmen. Da F_1, F_2 mit wachsendem ϑ fallende Functionen sind, könnte man sie ganz gut auch durch Functionen $A + \frac{B}{\vartheta}$ dargestellt denken, dann würden die Differentialquotienten der F mit wachsendem ϑ abnehmen. Entscheidung lässt sich leider nicht treffen, so lange diese wichtigen Grössen unbekannt sind, was um so bedauerlicher ist, als gerade von diesen Functionen die Abhängigkeit von der Temperatur wesentlich bedingt ist. Jedenfalls ist aber in der Formel nichts enthalten, was der Erfahrung widerspricht, wir werden sogar sehen, dass die Annahme von Abhängigkeiten nach Art der Functionen $A + \frac{B}{\vartheta}$ durchaus plausibel ist.

Der Spannungscoëfficient hängt augenscheinlich auch von der Dichte der Flüssigkeit ab, beim Aether wie beim Wasser und ebenso bei anderen Flüssigkeiten nimmt er mit wachsender Dichte zu. Diese Zunahme ist ihrerseits eine Function der Temperatur, was vornehmlich beim Wasser hervortritt, woselbst die Zunahme mit wachsender Temperatur geringer wird. Ich habe für Wasser die Constanten A, B der Clausius'schen Formel für mehrere Dichten durch Ausgleichung berechnet und gebe nebenstehend die Werthe (siehe nächste Seite).

Die A schwanken, wie man sieht, hin und her, bei den B besteht die Tendenz, mit abnehmendem v ebenfalls abzunehmen. Nach Clausius sollte A mit abnehmendem v wachsen, ebenso B, denn es ist A

v	A	B
1,0000	+ 377,5	— 28 383 800
9985	390,3	29 539 300
9950	388,9	29 102 500
9900	389,5	28 767 500
9800	394,0	28 160 600
9700	+ 382,0	— 26 039 100

proportional $\frac{1}{v-b}$ und B proportional $\frac{1}{(v+\beta)^2}$. Amagat's Versuche an Wasser widersprechen also der Clausius'schen Formel mindestens für das von $\frac{1}{(v+\beta)^2}$ abhängige Glied, doch ist freilich der Unterschied zwischen dem kleinsten v und dem grössten zu gering, um sich bei so unsicheren Ausgleichungsrechnungen mit Sicherheit bemerkbar zu machen. Wahrscheinlich ergiebt sich darum A fast constant, während die nicht unerhebliche Abnahme von B darauf hindeutet, dass die Clausius'sche Gleichung hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom Volumen, bei Flüssigkeiten wenigstens, nicht ganz hinreicht. In unserer Formel ist, wenn für die F Functionen der Form $A + \frac{B}{\vartheta}$ angenommen werden und wenn man von dem unbedeutenden Stossgliede absieht, die Grösse B als Function von v von der Form $\frac{a + bv^{-\frac{1}{3}}}{v^2}$; diese aber kann mit wachsendem v auch abnehmen, da der Differentialquotient nach v von dieser Grösse offenbar je nach den Werthen von a, b und v positiv oder negativ sein kann. Unsere Formel präjudicirt also in dieser Beziehung nichts, A müsste selbstverständlich auch nach dieser Formel mit abnehmendem v wachsen.

Die Abnahme der Variabilität mit wachsendem ϑ erklärt sich nach beiden Formeln gleich gut.

Für die Ausdehnung der Flüssigkeiten liegen unzählige Versuchsreihen vor, die meisten bei gewöhnlichem Druck. Zur analytischen Darstellung hat man vorzüglich Potenzreihen nach der Temperatur angewendet und solche Reihen genügen in der That in sehr vielen Fällen. Ein classisches Beispiel hierfür ist die Ausdehnung des Quecksilbers nach Regnault's Versuchen, für welche auch Wüllner's[1]) strenge Durchrechnung eine Formel

3) $$\alpha = a + b\vartheta + c\vartheta^2$$

[1]) Lehrbuch der Physik, Bd. 2, S. 76.

ergiebt, worin α die mittlere Ausdehnung von ϑ_0 bis ϑ bedeutet und a, b und c Constanten sind, was um so bemerkenswerther ist, als es sich um ein so weites Intervall wie 0° C. bis 300° C. handelt. Denn die Differenzen gegen die beobachteten Werthe sind (nach Zeichen und Grösse) regellos genug vertheilt und erreichen höchstens einige Tausendtheile der ganzen betreffenden Zahl.

Der wahre Ausdehnungscoëfficient wäre dann

$$4) \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right) = \frac{\partial}{\partial \vartheta}(\alpha\vartheta) = a + 2b\vartheta + 3c\vartheta^2 + \cdots$$

In anderen Fällen gilt eine Formel dieser Art, wenn man nicht die Constanten ins Ungemessene vermehren will, nicht. Man hat darum auch andere Darstellungen in Vorschlag gebracht. Avenarius z. B. setzt

$$5) \qquad v = v' + b\,log(\vartheta' - \vartheta),$$

woselbst v' das kritische Volumen, ϑ' die kritische Temperatur und b eine Constante sein soll. Mendeleef's Formel ist

$$6) \qquad v = \frac{1}{1 + b\vartheta}.$$

Beide genügen in vielen Fällen.

Eine merkwürdige Formel hat de Heen[1]) vorgeschlagen, nämlich

$$7) \qquad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = a v^m,$$

woselbst a und m Constanten sind. In der Regel soll man $m = 2{,}333$ nehmen können. de Heen[2]) giebt auch eine Art theoretischer Ableitung für seine Formel, die darauf beruht, dass erstens die Grösse K, die als innerer Druck aufgefasst werden kann (Bd. I, S. 373), proportional ist dem Quadrat der Dichte, und zweitens in erster Näherung gleichen Zunahmen der Temperatur gleiche Ausdehnungsarbeit entspricht. Es müsse also sein

$$8) \qquad K_1 \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta_1} = K_2 \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta_2} = \cdots = \text{Const.}$$

und da $K = \frac{(K)}{v^2}$ ist, folge auch, wenn man (K) als constant ansieht, die Gleichung

$$9) \qquad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = a v^2,$$

also mit $m = 2$. In der That soll auch die Erfahrung für m zu Werthen in der Nähe von 2 führen, wenigstens in einiger Entfernung

[1]) De Heen la chaleur, p. 163.
[2]) l. c., p. 165.

von dem Siedepunkte. In der Regel freilich soll m zu 2,333 anzunehmen sein. Die Vergleichszahlen, welche de Heen in seinem Werke La chaleur gegeben hat, scheinen die Formel gut zu bestätigen. Freilich fehlt dabei der Prüfstein aller solcher Formeln, die Vergleichung für Wasser. de Heen hat seiner Formel noch etwas grössere Strenge verliehen; eine genauere Rechnung giebt ihm

$$10) \qquad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = (a + b\vartheta)\, v^m,$$

welche an Quecksilber mit hinreichendem Erfolg geprüft wird, indem wie in allen anderen Fällen $m = 2{,}333$ gesetzt wird. Dehnt sich die Flüssigkeit unter einem Drucke $p_1, p_2, \ldots$ aus, so setzt de Heen aus gleichen Gründen

$$11) \quad (p_1 + K_1)\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta_1} = (p_2 + K_2)\,\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta_2} = \cdots \text{const} = A.$$

Daraus zieht er den Schluss, dass der Ausdehnungscoëfficient um so weniger mit der Temperatur variirt, je höher der Druck ist, und das entspricht in der That den Versuchen von Amagat[1]). So ist nach letzterem die Grösse $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ in Einheiten der 6. Decimale für

Aether:

Druck in Atmosphären	0 bis 20°	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	100 bis 138°	138 bis 198°
	$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$						
50	1511	1687	1779	1947	2112	—	—
100	1445	1523	1649	1782	1904	—	—
200	1319	1390	1469	1522	1614	1749	2156
300	1235	1271	1333	1366	1418	1502	1694
400	1153	1193	1225	1250	1305	1327	1436
500	1094	1117	1143	1157	1175	1216	1278
600	1045	1060	1074	1086	1098	1115	1165
700	999	1006	1027	1032	1026	1040	1078
800	958	961	985	981	962	983	1008
900	926	931	940	926	928	923	946
1000	900	900	905	894	888	880	890

(Für Wasser siehe nächste Seite.)

Hieraus ergiebt sich das obige Gesetz allerdings, da es selbst für $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ gilt und sich auch für andere Flüssigkeiten, wie Alkohol, be-

[1]) l. c.

Wasser.

Druck in Atmosphären	0 bis 10°	10 bis 20°	20 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 60°	60 bis 70°	70 bis 80°	80 bis 90°	90 bis 100°	100 bis 198°
	$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$										
1	14	149	257	334	422	490	556	—	—	—	—
100	43	165	265	345	422	485	548	—	—	—	109
200	72	183	276	350	426	480	439	600	—	—	105
300	98	205	286	357	423	481	528	590	641	682	102
400	123	221	298	363	429	478	527	575	626	673	99
500	149	236	306	370	429	482	523	566	611	661	96
600	169	250	319	372	429	484	520	557	605	650	93
700	192	262	326	377	434	478	523	550	598	637	91
800	213	272	339	378	438	480	518	546	595	630	88
900	229	289	338	389	437	479	514	550	584	621	86
1000	—	—	343	396	437	474	512	554	581	610	84

stätigt findet. Zweifellos ist den de Heen'schen Speculationen und Ergebnissen ein gewisser Werth nicht abzusprechen. Ich werde später selbst noch eine annähernde Bestätigung beibringen, aber mehr als einen Näherungswerth wird in ihnen de Heen selbst nicht sehen.

Für Wasser insbesondere hat die Darstellung der thermischen Ausdehnung grosse Schwierigkeiten bereitet. Potenzreihen genügen nicht recht. Mendeleef giebt die Gleichung [1])

$$12) \qquad \frac{1}{v} = 1 - \frac{\vartheta\,(t-4)^2}{(94{,}1+t)(703{,}5-t)\,1{,}9}.$$

Sie gilt für Atmosphärendruck, woselbst das Dichtemaximum sehr nahe bei 4° C. liegt, bei steigendem Druck fällt die Temperatur des Dichtemaximums. So beträgt sie nach Amagat bei etwa 42 Atmosphären 3,3°, bei 93 Atmosphären 2,2°, bei 145 Atmosphären 0,6° und vor 3000 Atmosphären bereits ist das Dichtemaximum überhaupt verschwunden. Berechnet man mit der Mendeleef'schen Formel die Dichte für 100° C., so findet sich 0,95859, während nach der bekannten Rossetti'schen Tabelle diese Dichte 0,95886 sein sollte, der Unterschied ist nicht unbedeutend. Thiesen [2]) benutzt als Formel

$$13) \qquad \frac{1}{v} = \frac{(t-3{,}98)^2}{503\,570}\,\frac{t+283}{t+67{,}26},$$

giebt jedoch selbst an, dass sie sich wesentlich dem in der betreffenden Veröffentlichung allein in Frage kommenden Temperaturintervall 0° bis 40° anschliesst; die grösste Abweichung zwischen den in diesem

[1]) Beiblätter, Bd. 15, S. 758.

[2]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Bd. III, S. 67.

Intervall von ihm und anderen (Scheel und Diesselhorst) beobachteten und berechneten Zahlen beträgt noch keine Einheit der sechsten Decimalstelle. Bei 100° dagegen würde die Abweichung mehrere Einheiten der vierten Decimalstelle betragen, ungefähr wie bei der Mendeleef'schen Formel, mit der sie die Zahl der Constanten gemein hat.

Für Quecksilber endlich hat Bosscha [1])

14) $$v = v_0 e^{0{,}000\,180\,77\,t}$$

gesetzt und damit bis zu etwa 260° Regnault's Beobachtungen hinreichend genau dargestellt, was um so bemerkenswerther ist, als sie nur eine einzige Constante enthält. L. Levy [2]) hat in einer bemerkenswerthen Dissertation als Formel eine Potenzreihe gewählt.

Die Gleichungen, welche aus dem Virialprincip folgen, geben keine bequeme Darstellung für v als Function von p und ϑ. Wir sahen jedoch bereits im ersten Bande, dass alle diese Gleichungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Ausdehnung von der Temperatur der Erfahrung entsprechen können, denn wie bei den Gasen steigt die relative Ausdehnung auch bei den Flüssigkeiten zuerst mit wachsender Temperatur, dieses lehren die beiden oben mitgetheilten Tabellen ohne Weiteres. Ein späteres Abnehmen der relativen Ausdehnung mit wachsender Temperatur, wie solche sich bei den Gasen findet, ist bei den Flüssigkeiten anscheinend nicht vorhanden, was auch leicht verständlich ist. Nach Seite 401 des ersten Bandes würde hiernach die van der Waals'sche Formel verlangen, dass v nicht grösser sein darf als $3b$, das heisst als das kritische Volumen. Also bis zum kritischen Zustande soll ein stetes Ansteigen der relativen Ausdehnung stattfinden. Bei der Clausius'schen Gleichung findet das nämliche statt (Bd. I, S. 404). Die hier abgeleitete Formel kann man streng nicht prüfen, weil die Abhängigkeit des k von ϑ bei den Flüssigkeiten fast gänzlich unbekannt ist. Sieht man von einer solchen Abhängigkeit, die wohl auch nur geringfügig sein muss, ab, so bleibt

15) $$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{1}{v}\,\frac{+Rb\frac{\vartheta}{v}\frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial \vartheta}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{8k-5}{4k}} log\left(\frac{\vartheta}{v}\right) - \left(\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right) v^{-1}}{p - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} - \frac{1}{3}\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} + Rb\frac{\vartheta}{v^2}\frac{7k-5}{4k}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{8k-5}{4k}}}$$

$$+ \frac{1}{v}\,\frac{R\left(1 + \frac{7k-5}{4k}\frac{b}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{8k-5}{4k}}\right)}{p - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} - \frac{1}{3}\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} + Rb\frac{\vartheta}{v^2}\frac{7k-5}{4k}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{8k-5}{4k}}}$$

[1]) Poggendorff's Ann., Ergänzungsband 5.

[2]) Dissertation, Halle 1881.

oder unter Vernachlässigung der Stossglieder überhaupt

$$16) \qquad \frac{1}{r}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{1}{v}\frac{R - \left(\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right)\frac{1}{v}}{p - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} - \frac{1}{3}\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2}}.$$

Diese Gleichung präjudicirt nichts in Bezug auf $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$.

Auch hinsichtlich der Abhängigkeit vom Druck stehen die Flüssigkeiten zum Theil auf gleicher Stufe mit den Gasen, doch treten auch Gegensätze auf. Vergleicht man z. B. die Tabelle auf Seite 365 des ersten Bandes für Kohlensäure mit den hier gegebenen Zahlen für Aether, so nimmt dort der relative Ausdehnungscoëfficient mit wachsendem Druck bei niedrigen Temperaturen stetig ab, bei höheren erst zu, dann wieder ab. Bei Aether dagegen fällt der Coëfficient stetig. Das würde man im Verhältniss zu den Gasen nach dem Beispiel der Kohlensäure erwarten. Dagegen zeigt sich bei Wasser zuerst eine ständige Zunahme des Coëfficienten mit wachsendem Druck und später, erst nach 60 bis 70°, eine Abnahme wie bei Aether. Während also Aether einen Zustand darstellt, der als Fortsetzung des gasförmigen Zustandes nach Seiten der niedrigen Temperaturen angesehen werden kann, findet das bei Wasser nicht statt, es bildet diese Fortsetzung erst bei Temperaturen über 60°. Hieraus wäre man versucht zu schliessen, dass Aether nur darum als jene Fortsetzung erscheint, weil es seinem kritischen Zustande im untersuchten Intervall näher steht als Wasser, dass es aber bei niedrigeren Temperaturen als die zur Beobachtung gelangten sich wie Wasser verhalten dürfte. Die Zahlen auf Seite 34 unterstützen diese Annahme in etwas, weil die Abnahme des Coëfficienten mit wachsendem Druck bei steigender Temperatur ziemlich stark anwächst, mit fallender Temperatur wird sie mehr und mehr sinken und zuletzt wohl in eine Zunahme übergehen. Ist also das Verhalten des Wassers das allgemeinere für Flüssigkeiten anzunehmende, so sollte der relative Ausdehnungscoëfficient mit wachsendem Druck je nach der Temperatur (ob niedrig oder hoch) erst steigen, dann fallen (um im gasförmigen Zustande bei noch weiter anwachsender Temperatur abermals für grosse Drucke zu steigen).

Nach der van der Waals'schen Gleichung fällt nun der relative Ausdehnungscoëfficient mit wachsender Dichte stets, so lange $v < 2b$ ist (Bd. I, S. 402), er fällt auch noch, wenn v etwas grösser ist als $2b$. Das sollte also z. B. bei Aether der Fall sein, und zwar würde selbst bei der niedrigsten angegebenen Temperatur v noch kleiner sein als der aus der Bedingungsgleichung (Bd. I, S. 402)

$$17) \qquad v^3 + \frac{8b}{\frac{b}{c}\vartheta - 2} v^2 - \frac{10b^2}{\frac{b}{e}\vartheta - 2} v + \frac{4b^3}{\frac{b}{c}\vartheta - 2} = 0$$

sich ergebende Werth für v. Bei Wasser würde v oberhalb 60° ebenfalls kleiner sein als dieser besondere Werth, unterhalb 60° grösser. Das ist aber ganz unverständlich, also kann die van der Waals'sche Gleichung für Wasser keine Anwendung finden.

Die Clausius'sche Gleichung führt zu einer sehr complicirten Bedingung; es müsste

$$v\left(\frac{2\vartheta}{(v-b)^3} - \frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4}\right)\left(\frac{1}{v-b} + \frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right) - \left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^2}\right)\left(\frac{v}{(v-b)^2} + \frac{2c}{\vartheta^2(v+\beta)^2} + \frac{1}{v-b} + \frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)$$

positiv sein für Temperaturen über 60°, negativ für Temperaturen unter 60°. Der einzige Factor, welcher negativ sein kann (wenn c positiv sein soll, worüber bald Näheres), ist der im ersten Product zuerst stehende. Ist er negativ, so wird jedenfalls Wasser sich wie Aether verhalten. Die Bedingung wäre unter allen Umständen

$$18_1) \qquad \frac{2\vartheta}{(v-b)^3} - \frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4} > 0,$$

während sie an sich noch nicht genügen würde. Möglich ist diese Bedingung gewiss, da sie für $\vartheta = \infty$ schon erfüllt ist. Diese Bedingung setzt v in Abhängigkeit von ϑ und zwar sollte v um so grösser sein, je kleiner ϑ ist, darüber lässt sich aus den Zahlenangaben für Wasser nichts entnehmen, da die Zahlen in den einzelnen Spalten anscheinend nur wachsen oder nur fallen, doch ist es plausibel. Das entgegengesetzte Verhalten tritt jedenfalls ein, wenn

$$18_2) \qquad \frac{2\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4} < 0$$

ist. Es kann jedoch auch schon vorhanden sein, wenn diese Grösse noch positiv ist. Auch diese Bedingung ist möglich, und zwar gerade für niedrige Temperaturen, also kleine ϑ. Die Clausius'sche Gleichung ist hiernach günstiger gestellt als die van der Waals'sche. Gleiches gilt von der hier abgeleiteten Gleichung. Das ist alles nur qualitativ. Zu quantitativen Ergebnissen zu gelangen, ist im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht wohl möglich.

Wir haben nun noch eine Frage zu behandeln. Wasser zeigt ein Minimum des Volumens, welches bei Atmosphärendruck bekanntlich fast genau auf die Temperatur $t = 4°$ C. fällt. Lassen die Zustands-

gleichungen ein solches Minimum erkennen, selbstverständlich nicht die darauf eingerichteten, wie die von Mendeleef, Thiesen und anderen?

Die de Heen'sche Zustandsgleichung würde ein solches Minimum des Volumens nur in der zweiten Form angeben lassen, woselbst $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$ werden kann, wenn $a + b\vartheta = 0$ ist, während in der ersten Form $v = 0$ sein müsste. Also ist die erste Form unzulässig, wenigstens für Flüssigkeiten, die sich wie Wasser verhalten.

Nach der van der Waals'schen Gleichung kann $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$ nur sein, wenn (Bd. I, S. 401)

$$18_3) \qquad \frac{\vartheta}{v-b} - \frac{2c(v-b)}{v^3} = \infty$$

ist. Soll $\vartheta = \infty$ ausgeschlossen sein, so kann, da v niemals 0 sein wird, nur noch $v = b$ in Frage kommen, alsdann wieder wäre $\vartheta = 0$. Die van der Waals'sche Gleichung lässt also hier gänzlich im Stich.

Nach der Clausius'schen Gleichung ist $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$, wenn entweder

$$18_4) \qquad \frac{1}{v-b} + \frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2} = 0$$

oder

$$18_5) \qquad \frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3} = \infty$$

ist. Soll in der Clausius'schen Gleichung für Flüssigkeiten c wie für Gase eine positive Grösse und ausserdem $v > b$ sein, so scheidet die erste Möglichkeit aus, es bleibt nur die zweite, und diese ist wiederum für plausible Werthe unerfüllbar. Hieraus schliessen wir, dass entweder die Clausius'sche Gleichung für Flüssigkeiten wie Wasser unzulässig ist, oder dass die Constante c darin keine Constante ist, sondern vom Aggregatzustande abhängt und negativ sein kann, während sie für Gase positiv sein soll. Oder, dass zwar c positiv ist, aber $v < b$ sein kann. Dieses ist aber wieder mit positivem c unvereinbar, denn dann wäre p negativ, also bleibt nur die Annahme, dass c negativ und $v > b$ ist. Hierin finde ich eine sehr starke Stütze für meine frühere Behauptung, dass Gase und Flüssigkeiten nicht die nämliche Zustandsgleichung mit gleichen Constanten haben, und es ist zu verwundern, dass man dieses einfache Kriterium anzuwenden unterlassen hat. Darf aber c auch negativ sein und ersetzen wir diese Grösse durch $-\alpha^2$, so wäre nach der Clausius'schen Gleichung das Volumenminimum $\bar{v}$ bestimmt durch

$$18_6) \qquad \frac{1}{\bar{v}-b} = \frac{\alpha^2}{\vartheta^2(\bar{v}+\beta)^2}$$

und da zugleich

$$\frac{\bar{p}}{R\bar{\vartheta}} = \frac{1}{\bar{v} - b} + \frac{\alpha^2}{\bar{\vartheta}^2(\bar{v} + \beta)^2}$$

ist, so hätten wir

$$\frac{2}{\bar{v} - b} = \frac{\bar{p}}{R\bar{\vartheta}},$$

oder

19) $$\bar{p}(\bar{v} - b) = 2R\bar{\vartheta}.$$

Druck, Temperatur und Grenzvolumen wären also mit einander nach einer dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze entsprechenden Regel verbunden. Nach Amagat's Versuchen soll die Temperatur des Dichtemaximums mit wachsendem Druck sinken, also müsste auch mit wachsendem Druck die Grösse $p(v - b)$ stetig kleiner werden, was sehr glaublich ist, da diese Grösse mit wachsendem p der Null zustrebt. Zahlenmässig ist die Formel mit Amagat's Versuchen nicht vereinbar, sie würde für b einen viel zu grossen Werth geben. Indessen sind diese Versuche selbst sehr unsicher.

Die hier aufgestellte Zustandsgleichung ergiebt wie die Clausius'sche die Möglichkeit eines Dichtemaximums. Nach der Formel für $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ auf Seite 35 folgt, dass nur der Zähler Null sein kann, und sie würde erfordern, dass für Flüssigkeiten $\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + v^{-\frac{1}{3}}\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}$ eine positive Grösse ist, worüber sich von vornherein nichts sagen lässt.

Das Auffallende der mangelnden Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung verliert jedoch seine Bedeutung, wenn man bedenkt, dass Flüssigkeiten, wie schon bemerkt, innerlich überhaupt nicht homogen sind, sondern als variable Gemische angesehen werden müssen, für welche einheitliche Formeln ja nicht bestehen. Die Constanten aller Formeln sind aus entsprechenden Constanten der einzelnen Theile der Flüssigkeiten zusammengesetzt, und zwar nach mit den Umständen variablen Verhältnissen. Indessen sind dadurch die Widersprüche zwischen den verschiedenen Annahmen, die dem Leser gewiss nicht entgangen sein werden (sie betreffen namentlich die Grössen c und $\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}v^{-\frac{1}{3}}\Big)$, nicht ganz zu erklären. Dieses dürfte hauptsächlich daran liegen, dass wir Grössen als constant ansehen und mangels ausreichender Erfahrungen als constant ansehen müssen, die es höchst wahrscheinlich keineswegs sind, namentlich nicht in so weiten Intervallen der veränderlichen Grössen. So hängt die „Constante" R ab von dem Molekulargewicht der Substanz. Welches Molekulargewicht haben Flüssigkeiten? Und ist dieses Molekulargewicht immer das nämliche? Die Frage wird im nächsten Abschnitt

behandelt. Nach neueren Untersuchungen scheint es Flüssigkeiten zu geben, welche in ziemlich weiten Intervallen der Versuchsbedingungen ein constantes Molekulargewicht aufweisen, wie Benzol, Aethyloxyd und andere; ja dieses Molekulargewicht scheint sogar mit dem im dampfförmigen Zustande übereinzustimmen. Für solche Flüssigkeiten hat R einen constanten Werth und sogar den im dampfförmigen Zustande der Substanz geltenden. Bei anderen Flüssigkeiten trifft das aber nicht zu, zum Beispiel bei der Reihe der Alkohole, der Säuren u. s. f. Nicht bloss ist bei ihnen das Molekulargewicht im flüssigen Zustande ein anderes als im dampfförmigen, sondern es ändert sich auch, wie erwartet werden muss, mit der Temperatur, indem es mit wachsender Temperatur abnimmt und bei der kritischen Temperatur vielleicht den im dampfförmigen Zustande geltenden Werth erreicht. So scheint das Molekulargewicht des flüssigen Wassers bei 0° C. und Atmosphärendruck fast viermal so gross zu sein wie das des Wasserdampfes, es nimmt dann mit steigender Temperatur ab, ist aber selbst bei 140° C. immer noch fast zweieindrittelmal so gross wie das des Dampfes. Bei Wasser ist also R kaum eine Constante, sondern eine Grösse, die von der Temperatur abhängt und von 0 bis 100° C. auf $\frac{2,8}{3,8}$ ihres Werthes sinkt. Wie sollen da die einfachen Zustandsgleichungen Anwendung finden können, wenn über so enorme Veränderungen ihrer „Constanten“ keine Gewissheit und keine Uebersicht besteht? Denn was von der Grösse R gesagt ist, gilt nicht minder von allen anderen in diesen Gleichungen enthaltenen Grössen. Die Untersuchung der Molekulargewichte der Flüssigkeiten scheint die weitaus dringendste für eine Einsicht in das Wesen dieser Substanzen zu sein. Bis jetzt sind dazu nur erst Anfänge gemacht, und es wird auf diese Frage noch oft zurückgekommen werden müssen.

58. Capillarität der Flüssigkeiten.

Kaum ein Abschnitt der Physik ist so oft und von so vielen Seiten bearbeitet worden, als der von der Capillarität der Flüssigkeiten handelnde. Die Theorie, wie sie zuerst von Young concipirt wurde, sah ursprünglich einfach genug aus; je tiefer jedoch man in die Sache eindrang, desto verwickelter zeigten sich die Verhältnisse und eigentlich besitzen wir auch jetzt noch keine wirklich befriedigende Einsicht in den Grund der Erscheinung. Gegenwärtig müssen wir zwischen der älteren mechanischen Theorie und der neueren thermodynamischen unterscheiden. Die letztere scheint strenger als die erstere zu sein, weil sie von einem allgemeinen Princip Gebrauch macht, welches auch die Wärmeerscheinungen einbezieht. Dass sie jedoch die Erscheinungen dem Verständniss näher bringe als jene, kann man nicht behaupten. Sie wird später dargelegt werden.

Die mechanische Theorie hat ihren Höhepunkt in der genialen Bearbeitung von Gauss erreicht (Werke, Ausgabe von 1867, Bd. 5, S. 31 bis 77). Sie untersucht lediglich die Aenderungen, welche die potentielle Energie einer Flüssigkeit erfahren kann, welche bei oder in Berührung mit Substanzen irgend welche Gestaltänderungen durchmacht. Die Gestalt einer Flüssigkeit ist in stabilem oder labilem Gleichgewicht, wenn diese potentielle Energie unter den besonderen Verhältnissen einen Grenzwerth hat, ihre Variation also für alle unter diesen Verhältnissen möglichen Veränderungen gleich Null ist. Doch hat Gauss selbst auf die nothwendige Erweiterung dieser Theorie hingewiesen, wenn man die Wärmeerscheinungen einbeziehen will.

Sei die innere potentielle Energie der Flüssigkeit für sich U_1, die der Substanzen, mit denen sie in Berührung steht, U_2, die der äusseren Kräfte U', so wäre die ganze potentielle Energie

1) $$U = U_1 + U_2 + U'.$$

Man nimmt nun an, dass die Wirkung zwischen den einzelnen Theilchen einer Flüssigkeit, und ebenso die von Theilchen von Substanzen auf einander selbst ein Potential hat. Wir nennen dieses Potential für den ersten Fall f, für den zweiten F, dann wird

2) $$\begin{cases} U_1 = \frac{1}{2}\int \varrho\, d\tau \int \varrho' f(d\tau, d\tau')\, d\tau', \\ U_2 = \Sigma \int \varrho\, d\tau \int \mathrm{P} F(d\tau, dT)\, dT \end{cases}$$

zu setzen sein. ϱ, ϱ' sind die Dichten der Flüssigkeit an den Raumelementen $d\tau$, $d\tau'$; P bedeutet die Dichte der betreffenden Substanz an der Stelle dT; die Integrationen erstrecken sich über die Flüssigkeit und die sie berührenden Substanzen. Es ist schon im ersten Bande, Abschnitt 15, erwähnt, wie diese Ausdrücke unter der Annahme, dass die Dichte weder in der Flüssigkeit noch in den sie berührenden Substanzen variirt, auf Flächenintegrale zurückzuführen sind. Für continuirlich vertheilte Substanz hat man (Bd. I, S. 51, Gleichung 26),

3) $$U_1 = \left(2\pi\varrho^2(K)v - \frac{1}{2}\pi\varrho^2(H)S\right) + U_1^{(0)}$$

und für molekular vertheilte (l. c. Seite 64)

4) $$U_2 = 2\pi\delta^2\psi(0)\Theta - \frac{1}{2}\pi\delta^2[\vartheta(0) - \vartheta_\sigma]\Sigma + U_1^{(0)}.$$

(K) und (H) sind die Gaussischen Capillaritätsconstanten, v, S sind Volumen und Oberfläche der Flüssigkeit, $\psi(0)$ und $[\vartheta(0) - \vartheta_\sigma]$ entsprechen den Constanten (K) und (H), doch sind sie durchaus anderen Werthes als diese Constanten, denn Θ und Σ bedeuten Volumen und Oberfläche der Molekeln, wodurch δ die Dichte einer Molekel bezeichnet. Wir haben (Bd. I, S. 50)

$$5) \quad (K) = -\int_0^{\delta_1} \alpha^2 f(\alpha)\, d\alpha, \quad (H) = +\int_0^{\delta_2} d\beta \int_\beta^{\delta_1} \alpha^2 f(\alpha)\, d\alpha,$$

dagegen

$$6) \quad \psi(0) = -\int_0^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha)\, d\alpha, \quad \vartheta(0) - \vartheta_\sigma = \int_0^{\delta_2''} d\beta \int_\beta^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha)\, d\alpha$$

$$- \frac{1}{4\pi\alpha^2} \iint_\sigma \left(\int_r^{\delta_2''} d\beta \int_\beta^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha)\, d\alpha \right) d\sigma.$$

Es ist schwer zu sagen, worauf sich die Variationen beziehen sollen, wenn von der zweiten Form der inneren Energie ausgegangen wird, denn Θ und Σ wird man geneigt sein, bei constanter Temperatur für unveränderlich zu halten. Und sollten diese Grössen variabel sein, so müsste mindestens auch ϑ_σ variabel sein, da diese Grösse von der Grösse einer Molekel, also auch von Σ abhängt. Die (H) entsprechende Grösse $\vartheta(0) - \vartheta_\sigma$ müsste also bei der Variation von U_1 mit variirt werden und es gäbe eine eigentliche Capillaritätsconstante nicht recht. Eine andere Schwierigkeit besteht noch darin, dass, wenn Θ variirt, auch Σ variiren sollte und umgekehrt. Oder soll man annehmen, dass auch bei den Molekeln Aenderungen möglich sind, wobei die Dichte und Grösse unbeeinflusst bleiben und nur die Oberfläche, Inhalt und Gestalt variirt? Endlich bezieht sich Σ auf alle Molekeln, auch auf die im Innern der Flüssigkeit befindlichen, während sonst nur die Verhältnisse an der Oberfläche als maassgebend angesehen werden. Wie diesen Schwierigkeiten auf Grund der mechanischen Theorie der Capillarität Herr zu werden ist, weiss ich nicht. Es ist mir wohl bekannt, dass Boltzmann nachgewiesen hat, dass man auch auf Grund von Summationen statt Integrationen zu den Formeln der gewöhnlichen Capillaritätstheorie gelangen kann; allein eine solche Summenrechnung ist nicht gleichbedeutend mit einer Rechnung auf Grund der Annahme induvidueller Molekeln. Es scheint, als ob allein durch mechanische Betrachtungen eine sichere molekulare Capillaritätstheorie sich nicht begründen lässt und dazu in der That auf thermodynamische Principien eingegangen werden müsse. Und dieses ist auch ziemlich verständlich, da bei den Capillarerscheinungen die einzelnen Molekeln zu einander in Concurrenz treten und diese Concurrenz durch ein besonderes Gesetz, das Entropieprincip, geregelt wird.

Die mechanische Theorie der Capillarität wird also wohl oder übel von der Ansicht einer continuirlichen Vertheilung der Substanz ausgehen müssen. Dann aber bleibt noch ein Zweifel übrig, der gegen sie erhoben worden ist. Nämlich sie setzt voraus, dass die Dichte der Flüssigkeiten in der ganzen Substanz, bis zur mathematischen Oberfläche hin, überall die nämliche ist. Indessen hat schon Poisson ge-

zeigt, dass, wenn man diese Voraussetzung für die Oberfläche fallen lässt, man ebenfalls zu den gewöhnlichen Formeln gelangt. Die Rechnungen sind jedoch recht schwierig. Auch hat Villard Gibbs nachgewiesen, dass man selbst in der thermodynamischen Theorie Unterschiede in der Dichtigkeit der Flüssigkeit nicht anzunehmen braucht. Bleiben wir also bei den angegebenen Formeln, so wären die eigentlichen Capillaritätsgrössen die Grössen K und H.

Die Grösse K ist (Bd. I, S. 367) zuerst von van der Waals in die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten eingeführt worden und spielt seitdem in der Theorie dieser Substanzen mit Recht eine grosse Rolle. van der Waals hat jedoch einen anderen Ausdruck für diese Grösse, als die hier nach Gauss abgeleitete, er findet nämlich für sie wie Laplace

$$7) \qquad K = 2\pi\varrho^2 \int_0^\infty d\zeta \int_\zeta^\infty x\,dx \int_x^\infty f(r)\,dr.$$

Dieser Ausdruck aber ist mit dem von Gauss ermittelten nicht identisch. Bei der Wichtigkeit, welche diese Constante nunmehr erlangt hat, ist es nöthig, hierauf etwas genauer einzugehen, zumal dieselbe auch benutzt wird, um Schlüsse auf die molekularen Verhältnisse der Flüssigkeiten zu ziehen; ich folge dabei dem Gedankengange in meiner Abhandlung[1]) „Untersuchungen über die Capillarität". Nach Laplace ist K diejenige Kraft, mit der ein beliebig langer Flüssigkeitsfaden, dessen Querschnitt eine Flächeneinheit beträgt, von einer beliebig ausgedehnten Flüssigkeitsmenge nach unten gezogen wird, wenn diese Flüssigkeitsmenge sich unterhalb einer Ebene befindet, die durch das untere Ende des Fadens zu diesem senkrecht gelegt ist. Diese Kraft haben wir aus unseren Potentialausdrücken abzuleiten. Das Potential einer Flüssigkeitsmasse von der Dichte ϱ auf ein Flüssigkeitselement $d\tau'$ von der Dichte ϱ' ist zunächst

$$8) \qquad P'\varrho'\,d\tau' = \varrho'\,d\tau' \iiint \varrho\, f(d\tau, d\tau')\,d\tau.$$

Wenn, was hier der Fall sein soll, $d\tau$ nicht der anziehenden Masse angehört und ϱ überall den gleichen Werth hat, geht dieses nach dem Green'schen Satz (Bd. I, S. 46) über in

$$9) \qquad P'\varrho'\,d\tau' = \varrho\,\varrho'\,d\tau' \iint \frac{dS}{r^2}\,\psi(r)\,\frac{\partial r}{\partial n},$$

woselbst r gleich dem Abstand des Flächenelementes dS vom Raumelement $d\tau'$ ist und $\psi(r)$ die Grösse

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 27, S. 544 ff.

10) $$\psi(r) = -\int_r^{\delta_2} \xi^2 f(\xi)\, d\xi$$

bedeutet, in der das Integral für $\xi = \delta_2$ verschwinden soll. Das Element $d\tau'$ stehe von der Grenzfläche der Flüssigkeit um ζ ab, angezogen wird es dann von allen den Flüssigkeitstheilchen, welche aus dieser Flüssigkeit durch eine von $d\tau'$ aus geschlagene Kugel ausgeschnitten werden, deren Radius gleich dem Wirkungsradius Δ der Molekularkräfte ist. S_1 sei nun der ebene Theil der Flüssigkeitsoberfläche, der sich innerhalb dieser Kugelfläche befindet, S_2 das Stück dieser Kugelfläche, welches innerhalb der Flüssigkeit liegt, dann ist also

11) $$P' \varrho' d\tau' = \varrho\, \varrho' d\tau' \left(\iint_{S_1} \frac{dS_1}{r_1^2} \psi(r_1) \cos(r_1, n_1) + \iint_{S_2} \frac{dS_2}{r_2^2} \psi(r_2) \cos(r_2, n_2) \right)$$

n_1 verläuft ausserhalb der Flüssigkeit senkrecht zum ebenen Element dS_1. n_2 innerhalb der Flüssigkeit senkrecht zum Kugelflächenelement dS_2. Wir haben also

$$\cos(r_1, n_1) = \frac{\zeta}{r_1}, \quad \cos(r_2, n_2) = -1, \quad \text{ferner } r_2 = \Delta,$$

somit

$$\iint \frac{dS_2}{r_2^2} \psi(r_2) \cos(r_2, n_2) = -\frac{\psi(\Delta)}{\Delta^2} \iint dS_2 = -2\pi \frac{\psi(\Delta)}{\Delta} (\Delta - \zeta)$$

und, wenn wir mit u den Abstand des Elementes dS_1 von der die ebene Grenzfläche senkrecht schneidenden Axe des Fadens bezeichnen, ferner

$$\iint \frac{dS_1}{r_1^2} \psi(r_1) \cos(r_1, n_1) = 2\pi \int_0^{\sqrt{\Delta^2 - \zeta^2}} u\, du\, \frac{\psi(r_1)}{r_1^2} \frac{\zeta}{r_1} = 2\pi \int_\zeta^\Delta \zeta \psi(r) \frac{dr}{r^2},$$

letzteres, weil $r_1^2 = u^2 + \zeta^2$, also $u\, du = r_1\, dr_1$ ist.

Zusammen wird

$$P' \varrho' d\tau' = 2\pi \varrho\, \varrho' d\tau' \left(\zeta \int_\zeta^\Delta \psi(r) \frac{dr}{r^2} - \frac{\Delta - \zeta}{\Delta} \psi(\Delta) \right).$$

Die Kraft in Richtung von ζ wird erhalten durch Differentiation nach ζ und die Kraft auf den ganzen Faden durch fernere Integration nach ζ von 0 bis l, wenn l die Länge des Fadens bedeutet, also haben wir für diese Kraft, die wir mit K_L bezeichnen und welche eben die Laplace'sche Constante K sein soll, wenn noch $\varrho = \varrho'$ ist

$$12_1) \quad K_L = 2\pi\varrho^2 \int_0^l d\zeta \, \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\zeta \int_\zeta^\Delta \frac{\psi(r)}{r^2} \, dr - \frac{\Delta - \zeta}{\Delta} \psi(\Delta) \right),$$

indem dem Faden der Querschnitt 1 zuertheilt wird.

Lässt man die Integration gegen die Differentiation sich aufheben, so bleibt

$$12_2) \quad K_L = 2\pi\varrho^2 \left(\zeta \int_\zeta^\Delta \frac{\psi(r)}{r^2} \, dr - \frac{\Delta - \zeta}{\Delta} \psi(\psi) \right)_{\zeta=0}^{\zeta=l}$$

und weil

$$\int_\zeta^\Delta \frac{\psi(r)}{r^2} \, dr = \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} - \frac{\psi(\Delta)}{\Delta} + \int_\zeta^\Delta r f(r) \, dr$$

ist, wird

$$12_3) \quad K_L = 2\pi\varrho^2 \left(\psi(\zeta) - \psi(\Delta) + \zeta \int_\zeta^\Delta r f(r) dr \right)_{\zeta=0}^{\zeta=l}.$$

l kann nur gleich Δ sein, also

$$12_4) \quad K_L = 2\pi\varrho^2 \psi(0) - 2\pi\varrho^2 \left[\psi(\Delta) - \left(\zeta \int_\zeta^\Delta r f(r) \, dr \right)_{\zeta=0} \right].$$

Das erste Glied ist gerade die Gaussische Constante K, die wir jetzt mit K_G bezeichnen. Der Laplace'sche Ausdruck für K ergiebt sich, wenn wir erst differenziren und dann integriren. Wir haben alsdann

$$12_5) \quad K_L = 2\pi\varrho^2 \int_0^\Delta d\zeta \left(\int_\zeta^\Delta \frac{\psi(r)}{r^2} \, dr - \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} + \frac{\psi(\Delta)}{\Delta} \right),$$

also

$$12_6) \quad K_L = 2\pi\varrho^2 \int_0^\Delta d\zeta \int_\zeta^\Delta r f(r) dr = 2\pi\varrho^2 \int_0^\Delta d\zeta \int_\zeta^\Delta r \, dr \int_r^\Delta f'(r) dr.$$

In den Grenzen dürfen wir Δ durch ∞ ersetzen, so dass K_L in der That das Laplace'sche K ist. Es wird aber

$$13) \quad K_L = K_G - 2\pi\varrho^2 \left[\psi(\Delta) - \left(\zeta \int_\zeta^l r f(r) \, dr \right)_{\zeta=0} \right],$$

$\psi(\Delta)$ kann nach seiner Definition allerdings gleich Null angesetzt werden, soll auch $\left(\zeta \int_\zeta^\Delta r f(r) \, dr \right)_{\zeta=0}$ gleich Null sein, so müsste $\int_0^\Delta r f(r) \, dr$

endlich sein, und dessen ist man von vornherein in keiner Weise sicher. Schon die Annahme einer Anziehungskraft umgekehrt proportional der vierten Potenz der Entfernung, welche doch bereits von mehreren Seiten gemacht worden ist, würde unzulässig sein.

Also ist die Laplace'sche Constante K nicht identisch mit der Gaussischen; nicht einmal, ob sie mit ihr von gleicher Grössenordnung ist, steht fest.

Nun wäre noch zu fragen, welcher Ausdruck für K in die Zustandsgleichung einzutreten hat. Nach der hier dargelegten Theorie muss es der Gaussische sein. Es ist leicht zu beweisen, dass auch in der van der Waals'schen Formel das K diese Gaussische Constante ist, nicht die Laplace'sche, und dass auch van der Waals eigentlich zu ihr hätte gelangen müssen. Nämlich er berechnet K als entgegengesetzt gleich derjenigen Arbeit, die man leisten muss, wenn man, während eine Molekel erhalten bleibt, alle innerhalb seiner Wirkungssphäre vorhandenen Molekeln allein unter dem Einflusse der Wirkung dieser einen Molekel ins Unendliche zerstreut. Wie die Zerstreuung stattfindet, ist gleichgültig. Lassen wir die Molekeln sich radial von der festen Molekel entfernen und bezeichnen mit m die Masse, mit $f'(\xi)$ die Anziehung dieser Molekel im Abstande ξ, so wird die Arbeit

$$14) \qquad A_1 = -4\pi \int_0^{\Delta} r^2\, dr \int_r^{\infty} f'(\xi)\, d\xi \,.\, m\varrho,$$

wodurch man sofort auf den Gaussischen Ausdruck für K geführt wird. van der Waals dagegen zerschneidet die Wirkungskugel durch die Aequatorebene in zwei Hälften und denkt sich jede der Hälften als starres System für sich fortgeführt. Die Arbeit ist dann, wie sehr leicht abzuleiten,

$$15) \quad A_2 = -4\pi\varrho m \int_0^{\Delta} dr \int_r^{\infty} \xi\, d\xi \left[f'(\xi) - f'\left(\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 - r^2}\right)\right].$$

Anscheinend lässt nun van der Waals das Glied $f'\left(\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 - r^2}\right)$ fort, was gar nicht nöthig und auch nicht ohne Weiteres zulässig ist. Wir haben aber

$$\int_r^{\infty} \xi\, d\xi\, f'\left(\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 - r^2}\right) = \int_{\Delta}^{\infty} \xi\, d\xi\, f'(\xi),$$

somit

$$A_2 = -4\pi\varrho m \int_0^{\Delta} dr \int_r^{\infty} \xi\, d\xi f'(\xi)$$

und

$$\frac{dA_2}{d\Delta} = -4\pi\varrho m \int_0^{\Delta} dr\,[\Delta f'(\Delta)].$$

Genau denselben Werth hat auch $\frac{dA_1}{d\Delta}$, also wird $\frac{dA_1}{d\Delta} = \frac{dA_2}{d\Delta}$ und, weil A_1 und A_2 zugleich verschwinden müssen, $A_1 = A_2$.

Rechnungen genau derselben Art, jedoch etwas schwieriger durchzuführen, lassen erkennen, dass auch die Constante H nicht in der Laplace'schen, sondern in der Gaussischen Form gewählt werden muss, und zwar sowohl in den Formeln der Capillaritätstheorie als in den Zustandsgleichungen. Laplace hat bekanntlich drei Theorieen der Capillarität ausgearbeitet, und es ist bemerkenswerth, dass er in der dritten Theorie für H ebenfalls zu dem Gaussischen Ausdruck gelangt ist. Wie sich die thermodynamische Theorie der Capillarität zu diesen Constanten verhält, wird später erörtert werden.

Die Grössen K und H sind, wie schon bemerkt, mit der Temperatur veränderlich, von der Grösse H wissen wir das anscheinend bestimmt; von der Grösse K, die selbst der experimentellen Ermittelung unzugänglich ist, müssen wir es nach der Feststellung für H vermuthen. Die einfachste und am meisten angewandte Methode zur Bestimmung von H besteht in der Beobachtung der Steighöhe der Flüssigkeit in einer engen Röhre. Seien S_1, S_2, S_3 die Oberflächen der Flüssigkeit, der darüber befindlichen Substanz und der Röhre, S_{12}, S_{13}, S_{23} die Berührungsflächen zwischen den drei Körpern, H_1, H_2, H_3 die betreffenden Werthe von H für diese drei Körper, H_{12}, H_{13}, H_{23} die Werthe der nämlichen Grössen von Körper zu Körper, dann sind die Flächenglieder der potentiellen Energie

$$16) \qquad P = -\frac{1}{2}H_1 S_1 - \frac{1}{2}H_2 S_2 - \frac{1}{2}H_3 S_3 + H_{12}S_{12} + H_{13}S_{13} + H_{23}S_{23}.$$

Bedeuten aber S', S'', S''' die freien Theile von S_1, S_2, S_3, so wird auch

$$S_1 = S' + S_{12} + S_{13}, \qquad S_2 = S'' + S_{12} + S_{23}, \qquad S_3 = S''' + S_{13} + S_{23}.$$

Die Werthe S', S'', S''' werden in dem betreffenden Experiment als unveränderlich angesehen, für die Variation kommt also allein in Betracht die Grösse

$$17) \qquad Q = \left(H_{12} - \frac{H_1 + H_2}{2}\right) S_{12} + \left(H_{13} - \frac{H_1 + H_3}{2}\right) S_{13} + \left(H_{23} - \frac{H_2 + H_3}{2}\right) S_{23}.$$

Bei Bestimmung der Steighöhe jedoch ist nur das erste Glied entscheidend, wenn der Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Röhre gleich Null ist. Sei nun diese Steighöhe h, der Radius der Röhre r und bezeichne a^2 den sogenannten Capillaritätscoëfficienten, bestimmt etwa durch die Gleichung

$$18_1) \qquad a^2 = r\left(h + \frac{r}{3}\right),$$

so hat man

$$19) \qquad \frac{H_1 + H_2}{2} - H_{12} = \frac{1}{2} g(\varrho_1 - \varrho_2) a^2,$$

woselbst ϱ_1 die Dichte der Flüssigkeit, ϱ_2 die der darüber befindlichen Substanz (Gas, Dampf oder eine andere Flüssigkeit) ist, und g die Schwereconstante bedeutet. Richtet man sich so ein, dass über der Flüssigkeit sich der Dampf, oder Luft oder ein anderes Gas befindet, so sind in hinlänglichem Abstand vom kritischen Zustand H_2, H_{12} sehr klein im Verhältniss zu H_1. In diesem Falle ist auch ϱ_2 geringfügig gegen ϱ_1 und die Gleichung ergiebt unmittelbar

$$19_1) \qquad H_1 = g\varrho_1 a^2.$$

Also wäre H proportional $a^2\varrho$. Man darf aber die Bedingungen nicht vergessen, an welche eine solche Gleichung gebunden ist; zu je höheren Temperaturen man schreitet, desto weniger zulässig sind diese Bedingungen, weil einerseits ϱ_1 abnimmt und sich dem ϱ_2 nähert und gleiches auch für H_1 gilt, welches sich H_2 und H_{12} nähert. Im kritischen Zustand wäre schon allein wegen $\varrho_1 = \varrho_2$, $H_{12} = \frac{H_1 + H_2}{2}$ auch abgesehen davon, dass etwa auch a verschwindet. Also sind wir nicht eigentlich in der Lage, die Veränderlichkeit der Capillaritätsconstante für eine Flüssigkeit zu ermitteln, immer kommen noch andere Grössen dazu. Aber angenähert kann man wenigstens für gewisse Temperaturintervalle diese Veränderlichkeit feststellen.

Es sind nun eine grosse Menge von Untersuchungen über die Grösse a^2 ausgeführt worden, und es sind auch für sehr viele Flüssigkeiten Zahlenangaben vorhanden. Sämmtliche Untersuchungen stimmen darin überein, dass a^2 mit wachsender Temperatur fällt und zwar rascher als das Volumen wächst, so dass auch (H) mit wachsender Temperatur abnimmt. Statt bereits anderweitig veröffentlichte Ergebnisse anzuführen, theilt der Verfasser einige von ihm selbst erhaltene Zahlen mit, die sich auf das so viel untersuchte Wasser, auf Alkohol, Glycerin, Terpentinöl und Olivenöl beziehen, indem er zugleich die Werthe $\frac{a^2}{v}$ hinzufügt. Die Dichten sind dabei entnommen für Wasser aus der Tafel von Rossetti, für die anderen Flüssigkeiten aus einigen allerdings nicht sehr genauen, jedoch für diesen Zweck ausreichenden

eigenen Beobachtungen. Für Terpentinöl lagen keine entsprechenden Zahlen vor. Für Wasser sind 14 Versuchsreihen mit 14 Röhren im Temperaturintervall 0 bis 95° C. ausgeführt, für die übrigen Flüssigkeiten, bei denen die Beobachtungsschwierigkeiten sehr viel geringer sind als bei Wasser, nur je 2 an je 2 Röhren. Die Bearbeitung der Ergebnisse geschah bei allen Flüssigkeiten nach der gleichen Methode, worüber, wenigstens für die drei erstgenannten Flüssigkeiten, auf eine Veröffentlichung verwiesen werden mag [1]). Für Wasser gebe ich die Zahlen von 5 zu 5 Grad, für die anderen Flüssigkeiten nach den Temperaturen, bei welchen sie ermittelt wurden.

Capillaritätscoëfficienten.

Wasser			Alkohol			Glycerin		
t	a^2	ϱa^2	t	a^2	ϱa^2	t	a^2	ϱa^2
0°	14,99	14,99	14,5°	5,77	5,68	15,5°	10,68	10,66
5	14,88	14,88	29,7	5,53	5,36	52,1	10,51	10,40
10	14,77	14.76	50,9	5,21	4,93	76,5	10,26	10,06
15	14,65	14,64	66,3	4,98	4,63	112,5	9,84	9,45
20	14,53	14,50				147,9	9,32	8,74
25	14,39	14,35				163,9	9,12	8,47
30	14,27	14,20						
35	14.14	14,06						
40	14,00	13,89						
45	13,86	13,73						
50	13,73	13,56						
55	13,59	13,40						
60	13,44	13,22						
65	13,30	13,05						
70	13,16	12,87						
75	13,03	12,70						
80	12,89	12,54						
85	12,72	12,32						
90	12,57	12,14						
95	12,42	11,95						

(Für Terpentin- und Olivenöl a. f. S.)

Die Zahlen für a^2 sind in cmm gegeben, ϱ ist bei Wasser die wahre Dichte, bei den anderen Flüssigkeiten die auf die Dichte bei 0° bezogene. In allen Fällen ist zu erkennen, wie stark a^2 mit wachsender Temperatur abnimmt, noch stärker natürlich ϱa^2, also auch (H). Zur analytischen Wiedergabe der Abnahme kann man sich beliebiger

[1]) Weinstein, Capillaritätsuntersuchungen, Metronomische Beiträge Nr. 6. Berlin, J. Springer.

Terpentinöl			Olivenöl		
t	a^2	ϱa^2	t	a^2	ϱa^2
20,7°	5,93	—	16,3°	7,22	7,13
46,3	5,69	—	51,0	6,90	6,62
62,9	5,40	—	66,4	6,78	6,44
81,0	5,01	—	81,3	6,65	6,29
104,7	4,55	—	119,3	6,09	5,69
123,4	4,24	—	142,5	5,85	5,29
139,6	4,05	—	165,6	5,76	5,12
155,6	3,88	—	184,4	5,51	4,72
			199,6	5,20	4,40
			212,7	5,19	4,34
			221,2	4,99	4,15
			244,6	4,78	3,81

Darstellungen bedienen. Für Wasser bekommt man beispielsweise die einfache Formel

$$a^2 = 14{,}987\ (1 - 0{,}001\,458\,t)\ \varrho.$$

Die übrig bleibenden Differenzen gegen die beobachteten Werthe gehen nur wenig über 0,060 hinaus. Andere haben bei gleicher Formel andere Constanten ermittelt, darauf brauche ich hier nicht einzugehen.

Für Glycerin kommt das bemerkenswerthe Resultat heraus, dass die Grösse a^2 durch eine Beziehung

$$a^2 = 10{,}7312\ \varrho^{2{,}1889}$$

dargestellt werden kann, welche gegen die Beobachtungen nur Differenzen übrig lässt, die kaum 0,03 erreichen. Dagegen genügt eine lineare Formel nicht recht und eine quadratische schliesst sich den Beobachtungen nicht besser an, als die obige um eine Constante ärmere Formel. Wiederum reicht bei Wasser eine solche Formel gar nicht; berechnet man nämlich die beiden Constanten aus den zusammengehörigen Werthen für 0° und 95° und dann mit der Formel das a^2 für 50°, so ergiebt sich eine Abweichung von mehr als 0,5 gegen den beobachteten Werth.

Für Alkohol wiederum genügt eine einfache lineare Gleichung für a^2, ebenso für Terpentinöl und Olivenöl, für welches man sogar angesichts der Unsicherheit der Beobachtungen schon eine hinreichende Darstellung erhält, wenn man die Constanten auch nur aus den Beobachtungen bei den äussersten Temperaturen ermittelt. Da auch die Darstellung für Glycerin durch eine lineare Formel, wenn auch nicht eine ganz befriedigende, doch keineswegs eine schlechte ist, so scheint in Verbindung mit Ergebnissen anderer Beobachter in den meisten Fällen die Beziehung

20) $$a^2 = a' + b'\vartheta$$

stattzufinden. Infolge der immerhin nicht bedeutenden Abweichungen der Ausdehnung der Flüssigkeiten vom linearen Gesetz innerhalb des hier in Frage kommenden Temperaturintervalls lassen sich auch die $a^2\varrho$ durch lineare Formeln nach der Temperatur ausgleichen. Eine Formel $a^2 = a'' + \frac{b''}{\vartheta}$ passt nicht, sie giebt in allen Fällen, wenn sie aus den Endwerthen berechnet ist, für die Mitte zu kleine Werthe. Besser eignet sich eine solche Formel für die Werthe $a^2\varrho$, denen die Werthe von (H) entsprechen würden. Für Wasser beispielsweise würden Abweichungen übrig bleiben, welche 0,1 nicht erreichen.

Für Temperaturen, welche bis zur kritischen Temperatur heranreichen, besitzen wir u. a. sehr umfangreiche Untersuchungen von W. Ramsay und J. Shields[1]), die genauer besprochen werden müssen. Die Methode war ebenfalls die der Steighöhen. Aus der für die Kuppenkrümmung corrigirten Steighöhe h' ist die „Oberflächenspannung" γ, wie ich sie einstweilen mit den genannten Forschern bezeichnen will, vermittelst der Formel (vergl. 18_1 und 18_2)

$$\gamma = \frac{1}{2}\, g\, (\varrho_1 - \varrho_2)\, h' r \qquad 21)$$

berechnet.

Die Beobachtungen reichen, wie bemerkt, bis zur kritischen Temperatur heran. Multiplicirt man die Grösse γ mit dem Molekularvolumen v der Flüssigkeit, erhoben zur Potenz $^2/_3$, so nennt Ostwald aus leicht verständlichen Gründen

$$g = \gamma\, (v)^{2/3} \qquad 22)$$

die molekulare Oberflächenspannung, und es variirt diese aus doppelten Gründen, einmal weil γ mit der Temperatur sich ändert und dann, weil das Molekularvolumen gleichfalls nicht constant bleibt. Es ist schon oft vermuthet worden, dass bei manchen Flüssigkeiten das Molekulargewicht m mit fallender Temperatur zunimmt, indem Molekeln sich „associiren", zu Complexen zusammentreten, mit steigender Temperatur wird alsdann m abnehmen und sich dem für den Dampf geltenden Werth nähern. Ferner wächst v mit steigender Temperatur an, also kann jedenfalls $mv = v$ mit wachsender Temperatur sich ändern. Ob es zunehmen oder abnehmen wird, hängt von dem Verhältniss der Veränderung des Molekulargewichtes zu dem der Dichte ab, und es kann wohl sein, dass es erst abnimmt, dann zunimmt oder auch für ein bestimmtes Temperaturintervall constant bleibt u. s. f. Die Herren Ramsay und Shields haben nun gefunden, dass für gewisse Flüssigkeiten, wenn man für sie m unveränderlich annimmt, die molekulare

[1]) Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 12, S. 433 ff.

Oberflächenspannung bis zu etwa 6° Abstand von der kritischen Temperatur dargestellt werden kann durch eine lineare Formel der Temperatur, nämlich durch

23) $$g = \gamma (v)^{2/3} = k(\vartheta' - \vartheta - d).$$

ϑ' ist die kritische Temperatur, d eine Constante, etwa 6°. Wählten sie für m die Molekulardichte im Dampfzustande, so war k für alle diese Flüssigkeiten fast gleich 2. Sie führen eine Reihe von 36 solchen Flüssigkeiten an, bei denen k nur zwischen 2,307 und 1,956 schwankt. Die Formel stimmt mit ihren Beobachtungen bis zu dem genannten Abstand von der kritischen Temperatur in der That ausgezeichnet, wie für einige Flüssigkeiten aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen ist.

Aethyloxyd			Ameisensaures Methyl			Benzol		
$\vartheta' - \vartheta$	g		$\vartheta' - \vartheta$	g		$\vartheta' - \vartheta$	g	
	beob.	berechn.		beob.	berechn.		beob.	berechn.
174,5	363,7	360,5	194	383,9	384,1	208,5	425,1	425,1
154,5	317,4	317,1	184	363,7	363,7	198,5	404,5	404,0
144,5	296,0	295,3	174	343,2	343,2	188,5	384 0	383,0
134,5	272,8	273,6	164	322,6	322,8	178,5	362,9	361,9
124,5	251,0	251,9	154	302,5	302,4	168,5	341,6	340,9
114,5	229,5	230,2	144	282,7	282,0	158,5	320.3	319,8
104,5	208,1	208,4	134	262,0	261,6	148,5	299,0	298,8
94.5	186,9	186,8	124	241,5	241,1	138,5	278,1	277,8
84,5	165,3	165,0	114	221,2	220,7	128,5	256,9	256,7
74,5	143,6	143,3	104	200,5	200,2	118,5	253,2	235,7
64,5	122,0	121,6	94	180,0	179,9	108,5	213,8	214,6
54,5	100.4	99,9	84	159,4	159,6	98,5	193,4	193,6
44,5	78,7	78,2	74	138,3	139,1	88,5	172,5	172,5
34,5	58,6	56,5	64	118,0	118,6	78,5	151,9	151,5
24,5	39,0	34,8	54	97,1	98,2	68,5	131,0	130,5
14,5	19,9	13,0	44	76,9	77,8	58,5	110,1	109,4
9,5	12,3	2,2	34	57,3	57,4	48,5	89,0	88.4
1,5	5,5	— 8,7	24	37,7	37,0	38,5	68,7	67,3
			14	19,2	16,5	28,5	48,6	46,3
			4	4,0	— 3,9	18,5	28,8	25,3
						13,5	19,9	14 8
						8,5	9,0	4,2

Die Formeln für diese drei Substanzen lauten

$$g = 2{,}1716\,(194{,}5^0 - t - 8{,}5^0), \quad = 2{,}0419\,(214^0 - t - 5{,}9^0),$$
$$= 2{,}1043\,(288{,}5^0 - t - 6{,}5^0),$$

als Einheiten gelten Gramm, Centimeter, Secunde.

Für die Berechnung in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur, wofür, wie bemerkt, Formeln dieser Art nicht reichen, soll folgende Darstellung zum Ziele führen

24) $$g = k\left(\vartheta' - \vartheta - d\,(1 - 10^{-\lambda(\vartheta'-\vartheta)})\right).$$

van der Waals glaubt[1]), dass wenigstens für γ eine Formel von der Form

25) $$\gamma = A\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right)^B$$

Ramsay's und Shields' Beobachtungen bis zur kritischen Temperatur selbst darstellt; für Flüssigkeiten mit constantem Molekulargewicht sollen A und B constant sein, für solche mit variablem soll mindestens B veränderlich sein, und zwar mit wachsender Temperatur (wachsender Dissociation, abnehmendem Molekulargewicht) anwachsen. Auch diese Formel stimmt gut mit den Beobachtungen, und dass sie bis zur kritischen Temperatur stimmen muss, wenn sie überhaupt stimmt, ist aus ihr selbst zu ersehen.

Aus diesem Verhalten haben nun Ramsay und Shields geschlossen, dass alle diese Flüssigkeiten und überhaupt sämmtliche, für welche k etwa den Werth 2 hat, als Flüssigkeiten das nämliche Molekulargewicht haben wie als Dämpfe. Mag das vielleicht etwas zu weit gehen, jedenfalls haben diese Flüssigkeiten ein constantes Molekulargewicht.

Bei anderen Flüssigkeiten findet das, wie gesagt, nicht statt. Als Beispiel führe ich mit den Forschern die Alkohole an.

Substanz	Temperatur t zwischen		
	16° und 46° k	46° und 78° k	78° und 132° k
Methylalkohol	0,933	0,969	1,046
Aethylalkohol	1,083	1,172	1,352
Propylalkohol	1,234	1,213	—
Isopropylalkohol	1.053	1,087	—
Butylalkohol	1,364	1,475	1,454
Isobutylalkohol	1,361	1,403	1,529
Amylalkohol	1,351	1,494	1,570
Allylalkohol	1,393	1,401	—
Glycol	1,036	1,159	1,286

Also bei Annahme des Molekulargewichtes im Dampfzustande kommen erheblich kleinere Zahlen für k heraus als 2 und ausserdem mit der Temperatur veränderliche. Die Zahlen wachsen der 2 zu.

[1]) Théorie thermodynamique de la capillarité u. s. f. Archives Néerlandaises, Tome XXVIII.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei gewissen organischen Säuren, wie Ameisensäure, Valeriansäure, Buttersäure u. s. f.

Wasser haben die genannten Forscher noch besonders untersucht. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse für γ, $\mathfrak{g}$ unter der Annahme von $m = 18$, für das Molekulargewicht (Molekulargewicht des Wasserdampfes), $\frac{d(\mathfrak{g})}{dt}$ und zuletzt eine Zahl x, welche angiebt, ein wie Vielfaches von $m = 18$ man bei jeder Temperatur annehmen müsste, um mit der Formel $\mathfrak{g} = k(\vartheta' - \vartheta - d)$ dem ermittelten Werth von $\mathfrak{g}$ jedesmal nachkommen zu können.

t	γ	$\mathfrak{g}$	$\frac{d\mathfrak{g}}{dt} = k$	x
0	73,21	502,9		
			0,87	3,81
10	71,94	494,2		
			0,89	3,68
20	70,60	485,3		
			0,93	3,44
30	69,10	476,0		
			0,98	3,18
40	67,50	466,0		
			0,99	3,13
50	65,98	456,7		
			1,02	3,00
60	64,27	446,4		
			1,03	2,96
70	62,55	436,0		
			1,06	2,83
80	60,84	425,9		
			1,07	2,79
90	58,92	414,3		
			1,11	2,66
100	57,15	403,7		
			1,12	2,61
110	55,25	392,3		
			1,16	2,47
120	53,30	380,4		
			1,16	2,47
130	51,44	369,2		
			1,21	2,32
140	49,42	356,8		

Auch hier sieht man, wie k ständig mit der Temperatur anwächst und wie deshalb x abnimmt. Das Molekulargewicht des flüssigen Wassers wäre hiernach bei 0° C. mehr als 3,8 mal so gross wie im Dampfzustande, bei 140° C. aber nur noch etwa 2,3 mal so gross.

Bei so wandelbarer Constitution kann man auch hier nicht erwarten, für Flüssigkeiten, wie Wasser, die Alkohole, Säuren und so fort, zu irgend welchen einfachen und rationellen Beziehungen zu gelangen, die durch die ganze Temperaturscala genügen. Dieses klarzustellen, habe ich die wichtigen Untersuchungen von Ramsay und Shields, denen übrigens, wie diese Forscher selbst hervorheben, die von Eötvös[1]) und Schiff[2]) entsprechen, genauer dargelegt.

Aber es ist noch etwas zu bemerken. Die Grösse γ wird von den genannten als Oberflächenspannung der Flüssigkeit bezeichnet. Sie

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 27, S. 452.
[2]) Annalen, Bd. 233, S. 47.

theilen Thatsachen über Dampfperlen in ihren Beobachtungsröhrchen mit, aus denen sie schliessen zu müssen glauben, dass der Randwinkel, wenn die Flüssigkeit immer mit ihrem Dampf in Berührung steht, also nicht mit Luft, stets Null ist. Wie diese Behauptung mit den Ermittelungen anderer Forscher, welche die Flüssigkeitskuppe sich ständig abflachen sahen (siehe unten S. 56), zu vereinigen ist, weiss ich nicht. Aber dieses selbst zugegeben, ist doch die festgestellte Grösse γ nichts anderes als

$$26) \qquad \gamma = \frac{H_1 + H_2}{2} - H_{12},$$

und diese ist, namentlich in Temperaturen nahe der kritischen Temperatur, durchaus nicht allein von der Flüssigkeit abhängig, sondern auch von ihrem Dampf, denn es ist die mittlere Oberflächenspannung von Flüssigkeit und Dampf (jedes gegen sich selbst), abzüglich der Oberflächenspannung von Flüssigkeit gegen Dampf. Die Berechnung einer „molekularen Oberflächenspannung" g hat also gar keinen physikalischen Sinn, sofern das Molekularvolumen von Flüssigkeit und Dampf ein verschiedenes ist. Nur in hinreichender Entfernung vom kritischen Zustand, woselbst H_2 und H_{12} gegen H_1 zu vernachlässigen sind, gewinnt die Grösse g an Werth und man darf sie physikalisch als molekulare Oberflächenspannung gelten lassen. Vielleicht ist es diesem Umstande zuzuschreiben, dass die Formeln bei Annäherung an den kritischen Zustande versagen, auch abgesehen vom variabeln Molekulargewicht der Flüssigkeiten.

Führen aber ferner diese Formeln, wie z. B. die van der Waals'sche, zu einem Werthe $\gamma = 0$ für den kritischen Zustand, so folgt hieraus absolut nicht, dass eines der H gleich Null ist. Es ist lediglich $H_{12} = \frac{H_1 + H_2}{2}$, und das ist wohl glaublich, da dann wahrscheinlich sogar $H_1 = H_2 = H_{12}$ wird. Die Oberflächenspannungen selbst aber, welche doch von molekularen Anziehungskräften abhängen, können und werden kaum jemals verschwinden. Ist man doch selbst bei den sogenannten idealen Gasen in Zweifel, ob von Molekularkräften ganz abgesehen werden kann.

Ein anderer Umstand, auf den vorübergehend schon hingewiesen ist, betrifft Folgendes:

Die Capillaritätserscheinungen sind richtige Oberflächenerscheinungen. Sobald die Oberfläche sich ändert, ändert sich auch die Erscheinung. Und so kann man beispielsweise zeigen, dass die Steighöhe in einer Röhre wenig von der Temperatur der Flüssigkeitsmasse abhängt, dagegen fast ganz von der der Kuppe am Ende des Flüssigkeitsfadens. Das ist u. a. von Bède in Versuchen an Alkohol [1])

[1]) Recherches sur la capillarité, p. 198.

geschehen, aus denen sich ergiebt, dass die Steighöhe, wenn nur die Kuppe erwärmt wurde, fast ebenso gross war, wie wenn die ganze Flüssigkeit die betreffende Temperatur erhielt. Auf durchschnittlich 44 Millimeter Steighöhe betrug die Differenz bis zu 46° Temperatur nur wenige Zehntel Millimeter. Wolf[1]) ermittelte an Wasser, dass die Steighöhe sogar anwuchs, wenn ein Theil der Flüssigkeitssäule erwärmt wurde, entsprechend der dadurch entstandenen Volumenvergrösserung, und dass sie sofort abnahm, sobald die Kuppe erwärmt wurde. Auch der Verfasser ist zu keinem anderen Ergebniss gelangt; bei Wasser, wenn die die Kuppe umgebende Luft etwa 15° C. hatte, fand sich fast immer die gleiche Steighöhe, ob die übrige Flüssigkeit eine Temperatur von 0° oder 30° aufwies; ebenso bei Alkohol und Glycerin.

Hiernach sollte eigentlich in allen Formeln die Dichte diejenige der Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Kuppe sein, und es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Dichte mit der Temperatur anders variirt als die der übrigen Flüssigkeit. Aus theoretischen Erwägungen hat de Heen in seinem bereits genannten Werke schliessen zu müssen geglaubt, dass die thermische Ausdehnung der Flüssigkeit an der Oberfläche grösser ist als die in der Masse, und zwar um etwa zwei Drittel des Betrages.

Zuletzt ist noch zu bemerken, dass (H) nur dann $a^2 \varrho$ gleichgesetzt werden darf, wenn der Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Röhrensubstanz 0° ist. Das trifft gewiss selbst bei gut benetzenden Flüssigkeiten nicht für alle Temperaturen zu. Wolf fand schon, dass die Kuppenhöhe mit wachsender Temperatur abnimmt. Sie betrug bei

	Wasser	Aether	Schwefelsäure
in der Temperatur 18° . . .	1,95	1,80	1,81 mm
„ „ „ 100° . . .	1,87	1,60	1,73 „

Mir selbst ergab sich für eine so gut benetzende Flüssigkeit wie Alkohol bei

	20°	42°	54°	70°
Kuppenhöhe	1,108	1,098	1,087	1,072 mm

und ähnlich bei Wasser, wo in einer Röhre die Kuppenhöhe von 1,97 mm bei 20° bis 1,82 bei 85° abnahm.

Wenn nun der Randwinkel nicht immer Null ist, so besteht a^2 aus zwei Factoren, einem, der schon bezeichnet ist und

$$\left(\frac{H_1 + H_2}{2} - H_{12}\right) \frac{2}{g\,(\varrho_1 - \varrho_2)}$$

beträgt, und einem zweiten, der den Cosinus dieses Randwinkels ω enthält. Es ist aber

[1]) Poggendorff's Annalen, Bd. 101, S. 570.

$$27) \qquad \cos\omega = \frac{H_{23} - H_{13} + \frac{H_1 - H_2}{2}}{H_{12} - \frac{H_1 + H_2}{2}},$$

also lehrt die Beobachtung der Steighöhe auch nicht mehr angenähert die Grösse H für die Flüssigkeit kennen, sondern die

$$\frac{2}{g\,(\varrho_1 - \varrho_2)}\left[H_{23} - \frac{H_2 + H_1}{2} - \left(H_{13} - \frac{H_1 + H_3}{2}\right)\right]$$

oder

$$\frac{2}{g\,(\varrho_1 - \varrho_2)}\left(H_{23} - H_{13} + \frac{H_1 - H_2}{2}\right).$$

Setzen wir nun

$$28) \qquad \begin{cases} H_{23} = \varrho_2\,\varrho_3\,(H_{23}), & H_{13} = \varrho_1\,\varrho_3\,(H_{13}), \\ H_1 = \varrho_1\,\varrho_1\,(H_1), & H_2 = \varrho_2\,\varrho_2\,(H_2), \end{cases}$$

so wird diese Grösse

$$29) \qquad \overline{H} = \frac{2}{g\,(\varrho_1 - \varrho_2)}\left(\varrho_3\,[\varrho_2\,(H_{23}) - \varrho_1\,(H_{13})] + \frac{\varrho_1\,\varrho_1\,(H_1) - \varrho_2\,\varrho_2\,(H_2)}{2}\right).$$

In der kritischen Temperatur soll nun $\varrho_1 = \varrho_2$ werden, dann haben wir

$$30) \qquad \overline{H'} = \frac{2\,\varrho_1}{g\,(\varrho_1 - \varrho_1)}\left(\varrho_3\,[(H'_{23}) - (H'_{13})] + \varrho_1\,\frac{(H'_1) - (H'_2)}{2}\right);$$

und hieraus folgt, dass in der kritischen Temperatur die Steighöhe unbestimmt wird. Einige Forscher behaupten, dass diese Steighöhe, indem der Meniscus zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet, selbst gleich Null wird. Aus der Formel ist dieses jedoch nicht zu entnehmen, denn wenn auch $(H'_{23}) = (H'_{13})$, $(H'_1) = (H'_2)$ werden sollte, bleibt $\overline{H'}$ doch unbestimmt. Andere sind der Ansicht, dass im kritischen Zustand überhaupt eine Auflösung der Flüssigkeit in dem Dampf und des Dampfes in der Flüssigkeit vor sich geht, so dass überall Flüssigkeit und überall Dampf vorhanden ist (Bd. I, S. 417). Das würde mit der Unbestimmtheit von $\overline{H'}$ in diesem Zustande gut stimmen.

Dagegen muss jedenfalls $(\varrho_1 - \varrho_2)\,\overline{H}$ im kritischen Zustand gleich Null sein, sowohl wegen $\varrho_1 = \varrho_2$, als wegen $H'_1 = H'_2$, $H'_{13} = H'_{23}$. Setzt man die Ermittelungen von $a^2 \cos\omega$ fort, so sollte $a^2(\varrho_1 - \varrho_2)\cos\omega$ im kritischen Zustande verschwinden. Das ist, wie bemerkt, der Fall. Deshalb wird die Grösse $(\varrho_1 - \varrho_2)\,\overline{H}$ auch durch eine Function

$$(\varrho_1 - \varrho_2)\,\overline{H} = A\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right)^B = A\,(1 - \tau)^B$$

dargestellt werden können, woselbst ϑ' die kritische Temperatur bedeutet, wie früherer Bemerkung zufolge von van der Waals geschehen ist.

Hiernach zeigt sich abermals, wie unsicher noch alles auf unserem Gebiete ist, da man noch nicht einmal weiss, welche physikalischen Grössen man eigentlich durch Beobachtungen der beschriebenen Art ermittelt, und da diese Beobachtungen ausserdem mehrere physikalische Grössen zugleich betreffen, die man zu trennen noch nicht vermocht hat.

Wir haben nun die thermodynamische Theorie der Capillarität zu betrachten und können uns hier an die Entwickelungen von Gibbs oder von van der Waals anschliessen. Gibbs hat zuerst eine solche Theorie in aller nur wünschenswerthen Vollständigkeit und Allgemeinheit gegeben. van der Waals hat eine andere solche Theorie ausgebildet, weil er glaubte, jener habe die Möglichkeit einer Dichteänderung der Flüssigkeit nach der Oberfläche hin nicht in Betracht gezogen, was freilich nicht zutrifft, da Gibbs über die Verhältnisse an der Oberfläche überhaupt keine Annahme macht. Beide Forscher gehen von den Principien der Thermodynamik aus und bedürfen dazu zunächst einer Ermittelung der Energie der Flüssigkeit.

Ich betrachte erst die van der Waals'sche Theorie, weil eine Hauptbemerkung, die zu machen ist, sich an das Vorhergehende anschliesst, und weil eine Angabe van der Waals' richtig gestellt werden muss, wenn man nicht die mechanische Theorie als ganz verfehlt (eigentlich unrichtig) ansehen will. van der Waals[1]) nimmt an, dass die Dichte einer Flüssigkeit sich nach der Oberfläche hin und namentlich unmittelbar in deren Nähe ändert und glaubt nachgewiesen zu haben, dass alsdann die Constante H, die bisher immer als die eigentliche Capillaritätsconstante angesehen worden ist, herausfällt und an ihre Stelle eine andere, sehr viel kleinere tritt. Er leitet für die Energie einer Flüssigkeit, deren Dichte nach der Oberfläche hin sich ändert, und die an der Oberfläche von einer Ebene begrenzt ist, auf eine Masseneinheit an einer beliebigen Stelle in ihrem Innern den Ausdruck ab

$$31) \qquad U'_1 = C - a\varrho - \frac{c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4} \cdots$$

C enthält irgend einen Anfangswerth und die kinetische Energie (die übrigens als unveränderlich angesehen wird), a soll die in seiner Zustandsgleichung ebenso bezeichnete Constante sein, $c_2, c_4, \ldots$ sind reine Constanten, h ist eine Richtung senkrecht zur Oberfläche. c_2, c_4 sind Integrale nach Art der für (K), (H) angegebenen, jedoch mit K selbstverständlich, mit H aber auch nicht übereinstimmend. a ist

[1]) Théorie thermodynamique de la capillarité dans l'hypothèse d'une variation continue de la densité, Archives Néerlandaises, Tome XXVIII.

die Constante (K), (H) selbst aber steht nicht in der Gleichung. Wäre nun van der Waals' Behauptung, dass (H) in der That in der Energiegleichung nicht vertreten sei, richtig, so müsste die Gaussische Theorie der Capillarität falsch sein, denn van der Waals' Formel muss in die Gaussische übergehen, sobald ϱ constant angenommen ist. Das muss eigentlich von vornherein gegen diese Behauptung misstrauisch machen, da die Gaussischen Entwickelungen bisher noch von allen als Muster mathematischer Strenge und physikalischer Eleganz angesehen werden. Aber die Sache liegt sehr einfach. Für ein constantes ϱ folgt $U' = C - a\varrho$. Diese Gleichung setzt van der Waals an, und ohne Begründung wird behauptet, a sei die in seiner Zustandsgleichung vertretene Constante, also (K). Dass man für U' eine Form der obigen Art annehmen darf, ist klar, ebenso klar ist jedoch die Unzulässigkeit jener Identificirung von a mit (K). Sieht man von C ab, worauf bei dieser Frage nichts ankommt, so ist die potentielle Energie auf eine Stelle der Flüssigkeit $\varrho \iiint f(r)\, d\tau$, also ist $a = -\iiint f(r)\, d\tau$, und dieses ist durchaus nicht gleich (K), vielmehr findet sich aus dem Green'schen Satz

$$\iiint f(r)\, d\tau = 4\pi\varrho\psi' + \iint \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n} dS,$$

woselbst

$$\psi = -\int_r^{\delta_2} \xi^2 f(\xi)\, d\xi, \quad \psi' = -\int_0^{\delta_2} \xi^2 f(\xi)\, d\xi$$

ist. Also a besteht aus zwei Theilen, einer ist allerdings proportional (K), der zweite aber ist ein Flächenintegral, das zur Grösse (H) führt, sobald man eben weiter die Energie nicht an einer einzelnen Stelle, sondern für die ganze Flüssigkeit sucht. Absolut nichts berechtigt dazu, diesen zweiten Theil fortzulassen. Deshalb ist auch die von van der Waals für diesen Fall aufgestellte Schlussgleichung für die Energie mindestens ungenau. Er findet zunächst, wenn ϱ_1 die Dichte an irgend einer Ausgangsstelle der Flüssigkeit ist

$$32_1) \qquad U_1' = C - a\varrho_1 - (\varrho - \varrho_1)\int_0^{\infty} \psi(u)\, du.$$

$\int_0^{\infty} \psi(u)\, du$ ist die Laplace'sche Constante (K). Da er a dieser Constante gleich ansieht, erhält er $-a\varrho_1 - (\varrho - \varrho_1)(K) = a\varrho$ und damit die oben angegebene Formel. Es muss aber sein

$$a\varrho_1 - (\varrho - \varrho_1)(K) = -(K)\varrho - \varrho_1 \iint \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n} dS$$

und damit

$$32_2) \qquad U_1' = C - (K)\varrho - \varrho_1 \iint \frac{\psi}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n} dS,$$

wodurch sich diese ganze Theorie ändern würde. Sie muss sich auch ändern, denn da ganz dieselbe Vernachlässigung später auch bei der Ableitung der Energiegleichung für den Fall einer von einer Kugelfläche begrenzten Flüssigkeit gemacht wird, führt diese Theorie überhaupt nicht zu geometrischen Verhältnissen, und in der That wird man auch, wie ich glaube, vergeblich nach den bekannten Formeln der Capillaritätstheorie suchen, die doch nicht dadurch verschwinden können, dass man die Voraussetzungen so verallgemeinert, dass die einfacheren Grundlagen als Specialfall angesehen werden. Sie müssen doch mindestens bei der Specialisirung zum Vorschein kommen.

Hiervon ganz unabhängig ist der Werth der thermodynamischen Capillaritätstheorieen. Bei den Capillaritätserscheinungen soll die Temperatur ungeändert bleiben. Aus den beiden von Gibbs angegebenen allgemeinen Principien (Bd. I, S. 21, 22), dass zum Gleichgewicht eines abgesonderten Systems es nothwendig und hinreichend ist, dass für alle möglichen Aenderungen bei constanter Energie des Systems die Aenderung der Entropie Null oder negativ ist und bei constanter Entropie die Aenderung der Energie Null oder positiv ist, leitet van der Waals zunächst die Beziehung ab, dass bei den in Frage kommenden Erscheinungen die freie Energie (Bd. I, S. 90) einen Grenzwerth hat unter der selbstverständlichen Bedingung, dass die Masse des Systems ungeändert bleibt. Also soll sein, wenn wir unsere früheren Bezeichnungen aufnehmen

$$\delta \iiint \varrho (U - J\vartheta S - \lambda)\, d\tau = 0.$$

$U - J\vartheta S$ ist die freie Energie, λ ist der Lagrange'sche Multiplicator zur Berücksichtigung der Bedingung, dass $\iiint \varrho\, d\tau$ constant ist. U soll die kinetische und potentielle Energie der Molekeln enthalten; die Energie der äusseren Kräfte einzuführen, ist in concreten Fällen selbstverständlich nicht zu umgehen, für die thermodynamischen Betrachtungen aber kann sie fortgelassen werden. Da übrigens in diesen Betrachtungen die kinetische Energie der Molekularbewegung als constant angesehen wird, so unterscheidet sich die thermodynamische Theorie von der mechanischen nur durch Hinzufügung des Gliedes $J\vartheta S$. Demnach haben wir

$$33) \quad \begin{cases} \text{mechanische Theorie:} & \delta \iiint \varrho (U - \lambda)\, d\tau = 0 \\ \text{thermodynamische Theorie:} & \delta \iiint \varrho (U - \lambda - J\vartheta S)\, d\tau = 0, \end{cases}$$

woraus recht deutlich erhellt, dass beide Theorieen, da auch ϑ constant bleiben soll, für $S =$ Const. genau das nämliche geben müssen. Mit

anderen Worten, die beiden Theorieen unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass die eine, die mechanische, die Capillarvorgänge als adiabatische (also auch als isentropische, Bd. I, S. 93) behandelt, die andere dagegen in dieser Beziehung nichts voraussagt. Letzteres ist zweifellos ein Vorzug der thermodynamischen Theorie, sie muss mehr lehren als die mechanische, aber was die mechanische entwickelt, muss sie auch vollständig enthalten; thut sie es nicht, so ist sie eben unrichtig oder unter unstrengen Annahmen durchgeführt. Die van der Waals'sche Theorie bezieht sich nur auf solche Veränderungen, von denen die Oberfläche der Flüssigkeit unberührt bleibt. Sie ist nicht eigentlich eine Capillaritätstheorie, sondern eine Ergänzung zu einer solchen. Nun nimmt van der Waals an, dass die Entropie nur als Function der Dichte angesetzt zu werden brauche, wie er selbst sagt, weil eine andere Annahme nicht zu Gebote steht. Ist also $F'(\varrho)$ der Theil der freien Energie, der nur von der Dichte abhängt und $F''(\varrho)$ der von den Veränderungen der Dichte in der Nähe der Oberfläche F bestimmte, so ist nach ihm

$$34) \qquad \delta \iiint \varrho\,(F'(\varrho) + F''(\varrho) - \lambda)\,d\tau = 0.$$

Wir haben für den Fall variabler Dichte diese Gleichung noch zu ergänzen durch die Glieder

$$\delta \iiint \varrho \left(\iint \frac{\psi}{r^2} \varrho \frac{\partial r}{\partial n}\, dF \right) d\tau - \delta \iiint \varrho \left(\iint \frac{\psi}{r} \frac{\partial \varrho}{\partial n} dF \right) d\tau + \delta \iiint \varrho$$

$$\left[\iiint \left((x - x') \frac{\partial \varrho}{\partial x} + (y - y') \frac{\partial \varrho}{\partial y} + (z - z') \frac{\partial \varrho}{\partial z} \right) f(r)\, d\tau \right] d\tau',$$

so dass thatsächlich wird

$$\delta \iiint \Big[\Big(F'(\varrho) + F''(\varrho) - \lambda + \iint \frac{\psi}{r^2} \varrho \frac{\partial r}{\partial n} dF$$

$$35) \qquad - \iint \frac{\psi}{r} \frac{\partial \varrho}{\partial n} dF + \iiint \Big((x - x') \frac{\partial \varrho}{\partial x} + (y - y') \frac{\partial \varrho}{\partial y}$$

$$+ (z - z') \frac{\partial \varrho}{\partial z} \Big) f(r)\, d\tau \Big] \varrho\, d\tau' = 0.$$

Mögen nun auch die hinzugefügten Glieder Functionen von ϱ und von dessen Veränderungen ergeben, die sich mit $F'(\varrho)$ und $F''(\varrho)$ vereinigen, so müssen sie doch einerseits die Capillarconstante H mitbringen und andererseits auch Flächenglieder, die in Bezug auf die Fläche variirt werden müssen. Als allein zu variirende Grössen sieht van der Waals ϱ und dessen Veränderungen an. Darf man die Variation der Fläche als unabhängig von derjenigen der Dichte und ihrer Veränderungen ansehen, so wird man zwei Systeme von Glei-

chungen erhalten, eins für die rein geometrischen Verhältnisse entsprechend der alten Theorie, ein zweites für die rein thermodynamischen entsprechend der — wie wir jetzt sagen müssen — Ergänzung aus der Thermodynamik. Vielleicht war das die Ansicht von van der Waals. Doch ist es mir zweifelhaft, ob diese Betrachtung an sich zulässig ist, nur dass die Erfahrung die reine mechanische Theorie so vollkommen bestätigt hat, giebt zu dieser Betrachtung ausreichendes Recht. Aber mag das auch sein, so scheidet doch darum die Capillarconstante H durchaus nicht aus der Capillaritätstheorie aus, um einer anderen Platz zu machen, sondern sie verbleibt in allen auf die geometrischen Verhältnisse sich beziehenden Formeln und die neue Constante tritt nur nebenbei auf und mehr in den Formeln für die thermodynamischen Verhältnisse. Um das noch schärfer zu erweisen, will ich untersuchen, zu welchen Ergebnissen die Gaussische Theorie führt, wenn man in derselben ϱ als variabel, jedoch nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche als variabel ansieht. Die potentielle Energie in einem Flüssigkeitselement $d\tau$, in dem die Dichte ϱ herrscht, ist, wie wir vorstehend schon angegeben haben,

$$\varrho\, d\tau\, U' = \Big[4\pi\psi\varrho + \iint \varrho \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}\, dF - \iint \frac{\partial \varrho}{\partial n}\frac{\psi}{r}\, dF$$

36)
$$+ \iiint \Big((x - x')\frac{\partial \varrho}{\partial x} + (y - y')\frac{\partial \varrho}{\partial y} + (z - z')\frac{\partial \varrho}{\partial z}\Big) f(r)\, d\tau \Big]\, \varrho\, d\tau.$$

Im ersten Flächenintegral rechts ist ϱ die Dichte ϱ_F, in der Oberfläche, im zweiten ist $\frac{\partial \varrho}{\partial n}$ die Aenderung $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F$ der Dichte, wenn man von der Oberfläche in die Flüssigkeit eindringt. Abgesehen von Stellen, wo Kanten und Spitzen vorhanden sind, können wir beide Grössen als constant ansehen, also vor die Integralzeichen setzen. In den anderen Gliedern ist ϱ variabel. Wenn wir nun durch nochmalige Integration die Energie der ganzen Masse bilden, so haben wir als erstes Glied

$$\mathrm{I} = 4\pi\psi \iiint \varrho\, \varrho\, d\tau.$$

Wir setzen $\varrho = \varrho_i(1 + \varepsilon)$, woselbst ϱ_i die constante Dichte innerhalb der Flüssigkeitsmasse und ε die Abweichung davon an der Oberfläche sein soll, so ist

$$\mathrm{I} = 4\pi\psi\varrho_i^2\tau + 8\pi\psi\varrho_i^2 \iiint \varepsilon\, d\tau + 4\pi\psi\varrho_i^2 \iiint \varepsilon^2 d\tau.$$

Da nun ε nur in der Nähe der Oberfläche von Null verschieden ist, so sind die beiden dreifachen Integrale mit ε und ε^2 nur über eine

Schale zu erstrecken, welche aussen von der Oberfläche F, innen von einer anderen Fläche F' begrenzt wird, von der aus nach innen der Flüssigkeitsmasse hin $\varepsilon = 0$ ist. $\iiint \varepsilon d\tau = \tau'$ giebt das Volumen dieser Schale, wenn sie an jeder Stelle im Verhältniss von ε zu 1 gedehnt ist, $\iiint \varepsilon^2 d\tau = \tau''$ gleichfalls das Volumen dieser Schale, wenn die Dehnungen jeder Stelle im Verhältniss von ε^2 zu 1 stattgefunden haben. Also

$$\mathrm{I} = 4\pi\psi\tau\varrho_i^2 + 8\pi\psi\tau'\varrho_i^2 + 4\pi\psi\tau''\varrho_i^2.$$

Das zweite Glied im Ausdruck (36) dreimal integrirt giebt

$$\mathrm{II} = \varrho_F \iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r^2} \varrho \frac{\partial r}{\partial n} d\tau \right) = \varrho_F \varrho_i \iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n} d\tau \right) + \varrho_F \varrho_i \iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r^2} \varepsilon \frac{\partial r}{\partial n} d\tau \right).$$

Der erste Theil in diesem Gliede ist der von Gauss bestimmte, im zweiten Theile bedeutet r den Abstand des Raumelements $d\tau$ vom Oberflächenelement dF. Wiederum ist der Raum auf die Schale einzuschränken. Aber hier kommt nicht einmal die ganze Schale in Frage, sondern nur derjenige schalenförmige Theil derselben, der aussen von F, innen von einer F parallelen und von F um den Wirkungsradius R abstehenden Fläche F'' begrenzt wird. In einer solchen Schale, die gegen die erst betrachtete auch nach van der Waals unendlich dünn sein soll, darf man ε als constant ansehen und gleich seinem Werth an der Oberfläche annehmen, also setzen

$$\varepsilon = \frac{\varrho_F}{\varrho_i} - 1 = \frac{\varrho_F - \varrho_i}{\varrho_i}.$$

Demnach wird das zweite Integral

$$\varrho_F(\varrho_F - \varrho_i) \iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n} d\tau \right).$$

In beiden Integralen unter II kommt somit die nämliche Grösse

$$\iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n} d\tau \right)$$

vor, aber die Integration nach τ erstreckt sich im ersten Integral über den ganzen Raum, im zweiten nur über die Schale zwischen F und F''. Reducirt man jedoch beide nach Gauss' Verfahren oder mit dem Green'schen Satz (Bd. I, S. 47 ff.) auf Flächenintegrale, so erhält man, indem

$$-\int_0^{\vartheta_3} \psi(r)\, dr = \vartheta(0),$$

gesetzt wird, woselbst das Integral für $r = \delta_3$ verschwinden soll, für beide Integrale erst das nämliche Glied $\pi\vartheta(0)$, und dann je ein Doppelflächenintegral nach F und für das zweite Integral ausserdem abzüglich noch ein weiteres Doppelflächenintegral nach F bezw. F''. Gauss hat nun bewiesen, dass solche Doppelflächenintegrale bei den üblichen Annahmen über die Molekularkräfte verschwindend klein sind, und das gilt auch hier für das Doppelflächenintegral nach F und F'', weil diese Flächen einander unendlich nahe sind. Also bleibt für beide Integrale das nämliche Glied $\pi\vartheta(0)$ allein stehen und es ergiebt sich, dass II mit dem Gaussischen Ausdruck stimmen muss, wenn man nur daselbst ϱ durch seinen Werth ϱ_F an der Oberfläche ersetzt. Das dritte Glied ist aus gleichen Gründen

$$\mathrm{III} = \varrho_i \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r}\, d\tau\right) + (\varrho_F - \varrho_i) \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r}\, d\tau\right).$$

Abermals ist die Integration im zweiten Theile auf die Schale zwischen F und F'' einzuschränken. Genau die nämliche Reduction, die zur Gleichung für $\varrho\, d\tau\, U'$ geführt hat, giebt nun (Bd. I, S. 47)

$$\iiint \frac{\psi}{r}\, d\tau = \iint dF\, \frac{1}{r^2}\, \varphi(r)\, \frac{\partial r}{\partial n},$$

worin $\varphi(r)$ die nämliche Function von $\frac{\psi(r)}{r}$ ist wie $\psi(r)$ von $f(r)$, also

$$\varphi(r) = -\int_r^{\delta_4} \xi^2\, \frac{\psi(\xi)}{\xi}\, d\xi = -\int_r^{\delta_4} \xi\, \psi(\xi)\, d\xi$$

ist, wobei das Integral für δ_4 verschwinden soll. Im ersten Integral ist F dieselbe Fläche wie F, im zweiten ist F' die Fläche F und die Fläche F'', also

$$\mathrm{III} = \varrho_i \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF \left(\iint dF\, \frac{\varphi}{r^2}\, \frac{\partial r}{\partial n}\right) + (\varrho_F - \varrho_i) \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \left[\iint dF \left(\iint dF\, \frac{\varphi}{r^2}\, \frac{\partial r}{\partial n}\right) - \iint dF \left(\iint dF''\, \frac{\varphi}{r^2}\, \frac{\partial r}{\partial n}\right)\right]$$

$$= \varrho_F \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF \left(\iint dF\, \frac{\varphi}{r^2}\, \frac{\partial r}{\partial n}\right) - (\varrho_F - \varrho_i) \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF \left(\iint dF''\, \frac{\varphi}{r^2}\, \frac{\partial r}{\partial n}\right).$$

Diese beiden Glieder sind aber verschwindend klein, da für die Functionen φ mindestens dasselbe wie für die Function $f(r)$ gelten

muss. In diesem Falle nämlich darf man das zweite Flächenintegral auf ein Flächenstückchen beschränken, welches dF umgiebt und sehr klein ist, so dass man ausserdem dieses Stückchen wie eben ansehen darf, alsdann ist $\frac{\partial r}{\partial n} = 0$ und dF proportional r^2, also das Integral jedenfalls Null. Das Gleiche gilt von dem zweiten Doppelintegral im zweiten Gliede, da F'' an F unendlich nahe liegt. III ist also ganz fortzulassen.

Nun das letzte Glied, es zerfällt in zwei Theile:

$$\text{IV} = \varrho_i \iiint d\tau' \iiint \Big((x-x')\frac{\partial \varrho}{\partial x} + (y-y')\frac{\partial \varrho}{\partial y} + (z-z')\frac{\partial \varrho}{\partial z} \Big) f(r)\, d\tau$$

$$+ \varrho_i \iiint \varepsilon\, d\tau' \iiint \Big((x-x')\frac{\partial \varrho}{\partial x} + (y-y')\frac{\partial \varrho}{\partial y} + (z-z')\frac{\partial \varrho}{\partial z} \Big) f(r)\, d\tau$$

In beiden Theilen kann sich die zweite Integration nach τ nur auf die schon bezeichnete Schale zwischen F und F' beziehen. Im zweiten Theile erstreckt sich auch die erste Integration nach τ' auf diese Schale, im ersten Theile dagegen sollte diese Integration die ganze Substanz betreffen. Bedenkt man aber, dass $f(r)$ nur einen Werth hat für $r < \Delta$, wenn Δ den Wirkungsradius bedeutet, so zeigt sich, dass diese erste Integration sich auf eine Schale zwischen F und einer neuen Fläche F_1 bezieht, die nach innen von F' dieser parallel im Abstand Δ gezogen ist. Also zerfällt der erste Theil in zwei Theile, einen, in dem die erste Integration die Schale zwischen F_1 und F' umfasst, und einen zweiten für die Schale zwischen F' und F. Wir unterscheiden diese beiden Theile durch (1) und (2). Indem wir nun die zweite Integration ausführen, brauchen wir im Theil (1) nur den Theil der Schale zwischen F' und F zu beachten, der an F' anliegt und nicht dicker ist wie Δ, der Radius der Wirkungssphäre, der also zwischen F' und einer dieser Fläche nach aussen im Abstande Δ parallel gezogenen Fläche F_1' liegt. In dieser Schale aber wird die Dichte, wenn sie auch von ϱ_i verschieden ist, doch nur unendlich wenig variiren. Da nun die zweite Integration sich gerade auf Variationen der Dichte bezieht, so entfällt der ganze Theil (1). Genau in derselben Weise ist zu ersehen, dass auch der Theil (2) entfällt und überhaupt das ganze Glied IV, immer weil die grössten Integrationsweiten sich nur über 2Δ erstrecken. Also: Unter der Annahme, dass, wie auch die Dichte in der Nähe der Oberfläche sich verändert, sie doch innerhalb einer Wirkungssphäre als unveränderlich angesehen werden darf, ergiebt sich für die potentielle Energie einer Flüssigkeit der Werth

$$37) \qquad U = -(K)\,\varrho_i^2\,(\tau + 2\tau' + \tau'') + \frac{1}{2}(H)\,\varrho_F^2\,F,$$

woselbst, um es nochmals hervorzuheben,

38) $$\varrho = \varrho_i(1 + \varepsilon),\ \tau' = \iiint \varepsilon\, d\tau,\quad \tau'' = \iiint \varepsilon^2\, d\tau$$

ist. Also der Unterschied gegen den Ausdruck für constante Dichte besteht nur darin, dass τ durch die Volumina $2\tau'$ und τ'' vergrössert erscheint (wahrscheinlich verkleinert, da ε negativ sein wird) und dass im Flächenglied statt der inneren Dichte die Oberflächendichte steht. Die Capillaritätserscheinungen hängen vom zweiten Gliede ab, also ändert sich nichts, als dass an Stelle der inneren Dichte die oberflächliche gesetzt ist, und das ist zweifellos eine Verbesserung, nach dem was oben (S. 55) über die Abhängigkeit dieser Erscheinungen fast allein von der Oberfläche gesagt ist. Der obige Ausdruck weicht ganz und gar von dem von van der Waals abgeleiteten ab, wofür ich keine rechte Erklärung habe. Die Rechnung noch weiter zu führen, indem die obige Annahme, dass innerhalb einer Wirkungssphäre die Dichte constant ist, fallen gelassen wird, hat keine Schwierigkeit, aber auch keine Bedeutung. Das Wesentliche kann dadurch nicht geändert werden.

Nun die thermodynamische Theorie von Gibbs. Dieser Forscher trägt der Oberflächenenergie von vornherein Rechnung, wie aus der Grundgleichung 497 auf Seite 269 seiner von Ostwald übersetzten „Thermodynamischen Studien" hervorgeht, woselbst in der Energieänderung ein Glied $\sigma\delta F$ aufgenommen ist, zum ausdrücklichen Zweck den Flächenänderungen Rechnung zu tragen. Ich will seine Theorie hier mit den mir nöthig scheinenden Modificationen vortragen.

Wenn ein aus verschiedenen Substanzen A_1, A_2, A_3 . . . bestehendes System Zustandsänderungen erfährt, so kann die Aenderung seiner Energie dargestellt werden durch (Bd. I, S. 115 u. ff.)

39) $$\delta U = J\Sigma\vartheta\delta S - \Sigma p\delta v + \Sigma\mu'\delta m' + \Sigma\mu''\delta m'' + \cdots + \Sigma\sigma\delta F.$$

Die m' bedeuten die Stoffmengen einer Art, die m'' die einer anderen Art, die m''' die einer dritten Art u. s. f., welche alle oder zum Theil in den einzelnen Substanzen A_1, A_2, A_3 enthalten sind, das Glied $\Sigma\sigma\delta F$ trägt den Energieänderungen in Folge irgend welcher Oberflächenänderungen Rechnung. Von äusseren Kräften ist der Bequemlichkeit halber abgesehen. Das System soll ein in sich abgeschlossenes sein, dann haben wir

40_1) $$\delta\Sigma m' = 0,\quad \delta\Sigma m'' = 0, \ldots$$

Ferner soll es sich im Gleichgewicht befinden. Es muss dann $\delta U \geqq 0$ sein, während ΣS constant, also

40_2) $$\delta\Sigma S = 0$$

ist. Ist nun der Vorgang, welcher zum Gleichgewicht führt, umkehrbar, so hätten wir

41) $$\delta U = 0$$

also zufolge jener Bedingungen

42) $$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = \cdots$$

Die Temperatur muss also im ganzen System die nämliche sein, darf sich nicht ändern beim Uebergang von einer Substanz zu einer der anderen. Ferner müssen wir haben

43) $$\begin{cases} \mu_1' = \mu_2' = \mu_3' = \cdots \\ \mu_1'' = \mu_2'' = \mu_3'' = \cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Die μ nennt Gibbs die Potentiale der Bestandtheile. Die Gleichheit der entsprechenden μ setzt bestimmte chemische Beziehungen fest. Endlich haben wir noch

44) $$\Sigma p \delta v = \Sigma \sigma \delta F.$$

Es handle sich um eine Flüssigkeit und eine mit ihr in Berührung befindliche Substanz, dann geht die letzte Gleichung über in

$$p_1 \delta v_1 + p_2 \delta v_2 = \sigma \delta F.$$

Entsteht nun δF dadurch, dass alle Theile von F in Richtung der betreffenden Normale n um δn bewegt werden, so lehrt die mathematische Betrachtung [1]), dass

45) $$\delta F = F\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right)\delta n, \quad \delta v_1 = F \delta n, \quad \delta v_2 = -F \delta n$$

ist, falls r', r'' die Krümmungsradien bedeuten und positiv sind, wenn die Krümmungsmittelpunkte in der Flüssigkeit liegen, woselbst p_1 der Druck ist. Also bekommen wir

46) $$\sigma\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right) = p_1 - p_2.$$

Von der Einwirkung der Schwerkraft ist dabei abgesehen. Die Drucke sind also nicht gleich zu beiden Seiten der Trennungsfläche. Die Gleichung 44) erweist sich hiernach als die Gleichung für die Oberfläche der Flüssigkeit, wie sie die gewöhnliche mechanische Theorie der Capillarität unter Abstandnehmen von der Wirkung der Schwerkraft ermittelt. Doch wird in dieser gewöhnlichen Capillaritätstheorie $p_1 = p_2$ angenommen. In der That sind diese Grössen auch nur sehr wenig von einander verschieden. Die neugewonnenen thermodynamischen Ergebnisse sind in den Gleichungen 39) bis 43) enthalten. Gibbs verleiht der Grundgleichung 39) eine etwas andere Form. Zu beiden Seiten der Trennungsfläche F und etwa parallel zu ihr denkt er sich zwei Flächen F_1, F_2 gelegt, der Abstand der Fläche F_1 von F

[1]) Z. B. Kirchhoff, Mechanik, dreizehnte Vorlesung.

soll so gross sein, dass unterhalb F_1 nur homogene Flüssigkeit sich befindet, ebenso soll F_2 so weit von F entfernt sein, dass hinter F_2 nur noch homogene Substanz der anderen Art vorhanden ist; Inhomogenitäten sollen hiernach nur zwischen F_1 und F_2 vorkommen können. Eine dritte Fläche Θ soll alle drei Flächen F_1, F_2 und F in Form einer Cylinderfläche und F senkrecht schneiden. F_1, F_2, Θ begrenzen einen Raum, der Substanzen verschiedener Art einschliesst. U_1 sei die Energie in diesem Raum, da für ihn als Ganzes Arbeiten $p\,\delta v$ nicht in Betracht kommen, haben wir

$$47) \qquad \delta U_1 = \vartheta\delta S + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \cdots$$

Nun denken wir uns den Raum zwischen F_1, F, Θ mit Flüssigkeit von der Art, wie solche hinter F_1 sich befindet, und den Raum zwischen F_2, F, Θ mit der anderen Substanz von der Art, wie solche sich hinter F_2 befindet, erfüllt und bezeichnen mit $\bar{U}$, $\bar{S}$ u. s. f. die betreffenden Grössen für den ersten Raum, mit $\bar{\bar{U}}$, $\bar{\bar{S}}$ u. s. f. die für den zweiten Raum, da zugleich die Arbeiten $p'\delta v'$, $p''\delta v''$ zu berücksichtigen sind, so haben wir

$$48) \quad \begin{cases} \delta\bar{U} = J\vartheta\delta\bar{S} + \mu_1\delta\bar{m}_1 + \mu_2\delta\bar{m}_2 + \cdots - p'\delta v' \\ \delta\bar{U} = J\vartheta\delta\bar{\bar{S}} + \mu_1\delta\bar{m}_1 + \mu_2\delta\bar{\bar{m}}_2 + \cdots - p''\delta v''. \end{cases}$$

Setzen wir jetzt

$$49) \qquad U - \bar{U} - \bar{\bar{U}} = (U),\ S - \bar{S} - \bar{\bar{S}} = (S),\ m - \bar{m} - \bar{\bar{m}} = (m),$$

so wird hiernach

$$50_1) \quad \delta(U) = J\vartheta\delta(S) - p'\delta v' - p''\delta v'' + \mu_1\delta(m_1) + \mu_2\delta(m_2) + \cdots$$

oder weil

$$p'\delta v' + p''\delta v'' = \sigma\delta F$$

ist

$$50_2) \quad \delta(U) = J\vartheta\delta(S) + \sigma\delta F + \mu_1\delta(m_1) + \mu_2\delta(m_2) + \cdots$$

Das ist die früher als Gleichung 497 bezeichnete Grundgleichung in Gibbs Theorie. (U), (S), (m) sind Differenzwerthe, davon herrührend, dass zu beiden Seiten an der Trennungsfläche nicht die gleichen Verhältnisse herrschen wie in genügender Entfernung von ihr zu beiden Seiten. Gibbs nennt sie die Grössen an der Trennungsfläche.

Die Gleichung 39) scheint mir vor der 50_2) den Vorzug grösserer Klarheit zu haben. Schreiben wir die Gleichung 50_2) in der Form

$$50_3) \quad \begin{aligned} \delta(U) = {} & \delta[J\vartheta(S) + \sigma F + \mu_1(m_1) + \mu_2(m_2) + \cdots] \\ & - J(S)\delta\vartheta - F\delta\sigma - (m_1)\delta\mu_1 - (m_2)\delta\mu_2 - \cdots, \end{aligned}$$

so folgt, wenn weder die Temperatur, noch die Potentiale, noch die Spannung sich ändern, bis auf Constanten

51) $$(U) = J\vartheta(S) + \sigma F + \mu\,(m_1) + \mu_2(m_2) + \cdots$$

Setzt man noch

52) $$\frac{(U)}{F} = (U)_F, \quad \frac{(S)}{F} = (S)_F, \quad \frac{(m)}{F} = (m)_F,$$

Grössen, welche Gibbs Oberflächendichten der betreffenden Grössen nennt, so wird ferner nach 50_3) für constantes F

53) $$\delta(U)_F = J\vartheta\delta(S)_F + \mu_1\delta(m_1)_F + \mu_2\delta(m_2)_F + \cdots$$

54) $$\delta\sigma = -J(S)_F\delta\vartheta - (m_1)_F\delta\mu_1 - (m_2)_F\delta\mu_2 - \cdots$$

Der Fall, dass die μ sämmtlich während eines endlichen Vorganges ungeändert bleiben, besagt, dass die einzelnen Substanztheile, wie sie sich auch ändern mögen, doch stets ihre Natur und ihren Zustand behalten sollen. Das kann gerade in dem uns beschäftigenden Vorgange angenommen werden, und ϑ ist gleichfalls constant, also trifft gerade für diesen Vorgang die Gleichung 51) zu, wenn auch noch die Spannung σ als im Vorgang fast unveränderlich angesehen werden darf, und dieses ist der Fall, da σ für eine beliebig gekrümmte Fläche fast denselben Werth hat wie für eine ebene Fläche, es ist ja nichts Anderes als die Grösse H. Gibbs untersucht sodann noch, unter welchen Umständen das durch 50_2) festgestellte Gleichgewicht ein stabiles ist, die Trennungsfläche also sich erhalten kann, worauf hier jedoch nicht einzugehen ist.

Zwischen den Drucken und den Potentialen bestehen noch folgende Beziehungen. Unter den früher angegebenen Bedingungen ist für jede der beiden Substanzen, und wenn die Dichten erhalten bleiben,

55) $$U = J\vartheta S - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots$$

also indem wir für die eine Substanz einfach, für die zweite Substanz doppeltaccentuirte Buchstaben anwenden,

56_1) $$\begin{cases} \delta p' = \dfrac{JS'}{v'}\delta\vartheta + \dfrac{m_1'}{v'}\delta\mu_1' + \dfrac{m_2'}{v'}\delta\mu_2' + \cdots \\ \delta p'' = \dfrac{JS''}{v''}\delta\vartheta + \dfrac{m_1''}{v''}\delta\mu_1'' + \dfrac{m_2''}{v''}\delta\mu_2'' + \cdots \end{cases},$$

die $\frac{m}{v}$ sind die Dichten der Stoffe, nennen wir sie ϱ, so wird also für jedes wirkliche Gleichgewicht

56_2) $$\begin{cases} dp' = \dfrac{JS'}{v'}d\vartheta + \varrho_1' d\mu_1' + \varrho_2' d\mu_2' + \cdots \\ dp'' = \dfrac{JS''}{v''}d\vartheta + \varrho_1'' d\mu_1'' + \varrho_2'' d\mu_2'' + \cdots \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen können wir wenigstens zwei der $d\mu$ durch die dp ausdrücken und dadurch die Gleichung 44) für die Spannung

vereinfachen, was deshalb wünschenswerth ist, weil die experimentelle Ermittelung der Potentiale meist fehlschlägt. Es bestehe jede der beiden Substanzen nur aus einem homogenen Bestandtheil, der bis zur Trennungsfläche seine Eigenschaften beibehält (z. B. Wasser, bezw. Dampf). Wir haben dann, indem die Indices fortgelassen werden,

$$dp' = \frac{JS'}{v'} d\vartheta + \varrho' d\mu'$$

$$dp'' = \frac{JS''}{v''} d\vartheta + \varrho'' d\mu''$$

somit nach 54)

$$57_1) \qquad d\sigma = -J\left((S)_F - \frac{S'}{\varrho' v'}(m)_F - \frac{S''}{\varrho'' v''}(m)_F\right) d\vartheta - \frac{dp'}{\varrho'}(m)_F - \frac{dp''}{\varrho''}(m)_F,$$

$(S)_F$ war die Trennungsflächenentropie bezogen auf Flächeneinheit, setzen wir

$$\frac{S'}{v'} = (S')_{v'}, \quad \frac{S''}{v''} = (S'')_{v''},$$

so sind diese Grössen die Entropieen der beiden Substanzen bezogen auf Volumeneinheit und es bleibt

$$57_2) \qquad d\sigma = -J\left((S)_F - \frac{(S')_{v'}}{\varrho'}(m)_F - \frac{(S'')_{v''}}{\varrho''}(m)_F\right) d\vartheta - \frac{dp'}{\varrho'}(m')_F - \frac{dp''}{\varrho''}(m'')_F.$$

Gibbs benutzt diese von ihm gefundene Gleichung, um einen wichtigen, zuerst von William Thomson aufgestellten Satz abzuleiten. Vergrössert man die Fläche F um eine Flächeneinheit und führt nun so viel Wärme zu, dass die Temperatur gerade constant erhalten bleibt (also z. B. keine Verdampfung eintritt), so vermehrt sich die Masse an der Trennungsfläche auf Kosten der beiden Substanzen um $(m')_F$ und $(m'')_F$. Also nimmt die Entropie der Substanzen ab um $(S')_{v'} \frac{(m')_F}{\varrho'} + (S'')_{v''} \frac{(m'')_F}{\varrho''}$, und die ganze Entropie nimmt zu um den Betrag $(S)_F - \frac{(S')_{v'}}{\varrho'}(m)_F - \frac{(S')_{v''}}{\varrho''}(m'')_F$, also um die Grösse, welche in dem Ausdruck für $d\sigma$ als Factor von $d\vartheta$ steht. Andererseits ist die zugeführte Wärmemenge gleich $\vartheta \Delta S$, somit wird diese Wärmemenge

$$58) \qquad Q = -\frac{1}{J}\vartheta\left(\frac{d\sigma}{d\vartheta}\right)_p = -\frac{1}{J}\left(\frac{d\sigma}{d\log\vartheta}\right)_p.$$

Sie setzt diese Wärmemenge in Beziehung zur Spannung. Wäre z. B., wie für manche Flüssigkeiten hinreichend erwiesen ist (vergl. S. 50), σ eine lineare Function von ϑ, so würde Q direct proportional ϑ anwachsen; wäre dagegen, was wir gleichfalls in manchen Fällen gleichzeitig für ausreichend erkannt haben, σ eine Function $A + \frac{B}{\vartheta}$, so müsste Q umgekehrt proportional ϑ sein. Man sieht, wie durch Beobachtung der Grösse Q Entscheidung über die Wahl der einen oder der anderen Formel getroffen werden könnte. Was für die interpolatorische Darstellung ziemlich gleichgültig ist, hat sofort physikalische Bedeutung, sobald aus ihm durch mathematische Operationen Folgerungen abzuleiten sind; ein neues Beispiel für den physikalischen Unwerth von Interpolationsformeln ohne rationelle Ableitung, mögen diese Formeln im Sinne der Interpolation auch völlig befriedigen. Der Volumenverlust Δv der beiden Substanzen betrug $\frac{(m')_F}{\varrho'} + \frac{(m'')_F}{\varrho''}$. Nun sind, wie schon bemerkt, p' und p'' einander immer sehr nahe gleich, dürfen wir dasselbe auch von dp' und dp'' annehmen und dp' und dp'' durch eine Grösse dp ersetzen, so enthält der Ausdruck für $d\sigma$ den obigen Volumenverlust als Factor von dp, somit wird

$$59) \qquad \Delta v = -\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_\vartheta.$$

Der Flächenvergrösserung um eine Einheit entspricht also eine Arbeit gleich

$$60) \qquad W = -p\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_\vartheta = -\left(\frac{d\sigma}{d\log p}\right)_\vartheta.$$

Das sind die wichtigsten Folgerungen, die man bisher aus der thermodynamischen Theorie der Capillarität gezogen hat. Sie sind aber meist schon vor Ausbildung dieser Theorie auf einfacheren Wegen gefunden worden. Man kann diese Theorie noch erheblich verallgemeinern, wie es von Gibbs geschehen ist, allein die Unkenntniss, in der wir uns hinsichtlich der einzelnen Grössen schon in den einfachsten Fällen befinden, beschränkt den Werth solcher Entwickelung zunächst auf einen rein ideellen.

Zum Schluss dieses Abschnittes einige Angaben über die Beträge der in der Capillaritätstheorie eine Rolle spielenden Grössen. van der Waals setzt die Constante $K = \frac{a}{v^2}$, wo a die in seiner Zustandsgleichung enthaltene Constante ist. Mit den von ihm ermittelten Werthen von a und den gegebenen Beträgen des jeweiligen specifischen Volumens findet er für Aether bei 0° und unter dem Druck einer Atmosphäre K gleich dem Druck von 1430 Atmosphären. Für andere Substanzen, die sich in Bezug auf ihren kritischen Zustand in dem-

selben Zustande befinden wie Aether bei 0° und 1 Atmosphäre mit Bezug auf seinen kritischen Zustand giebt er die folgenden Zahlen [1]):

Alkohol	$K =$	2400 Atmosphären
Schwefelkohlenstoff . .	$K =$	2890 „
Wasser	$K =$	10700 „
Chloräthyl	$K =$	2040 „
Schweflige Säure . . .	$K =$	3060 „
Kohlensäure	$K =$	2820 „
Essigsäuremethyläther .	$K =$	2225 „
Diäthylamin	$K =$	1500 „

Die Zahlen selbst werden als angenähert wohl gelten können und namentlich hinsichtlich ihrer Grössenordnung den Thatsachen entsprechen. Wasser steht an der Spitze, was zu erwarten war, da es überhaupt die bedeutendsten Capillarerscheinungen aufweist. Für K und H nimmt er die Laplace'schen Definitionen an. Nach diesen ist,

$$\text{wenn } K = \int_0^\delta \chi(y)\,dy \quad \text{gesetzt wird,} \quad H = \int_0^\delta y\chi(y)\,dy,$$

δ, wofür beide Integrale verschwinden sollen, können wir dem Wirkungsradius gleich setzen, alsdann ist H durchschnittlich proportional einem aliquoten Theil x_1 des Wirkungsradius und K, worauf schon Laplace und Gauss hingewiesen haben. Machen wir also $H = x_1 K$, so ergiebt sich z. B. für Wasser, wenn der obige Werth von K etwa für 100° C. Temperatur angesetzt (da Aether die kritische Temperatur etwa bei $t = 190°$, Wasser etwa bei $t = 360°$ hat) und für H nach der Tabelle auf Seite 54 die Zahl 114 genommen wird

$$x_1 = \frac{114}{10700 \times 1013217}\,\text{cm} = 0{,}000001\,05\,\text{cm}.$$

Bei den anderen Flüssigkeiten ist x_1 von derselben Grössenordnung. Demnach wird der Wirkungsradius nur wenige Tausendtheile einer mittleren Lichtwellenlänge betragen. de Heen giebt auf Grund einer freilich etwas unsicheren Theorie für den Wirkungsradius einer Wassermolekel 0,00003 cm. Da x_1 jedenfalls kleiner sein muss als dieser Wirkungsradius, braucht diese Zahl für die letztere Grösse der obigen für x_1 an sich nicht zu widersprechen, aber die mittlere Weglänge einer Molekel beim Wasserdampf ist (Bd. I, S. 332) gegen 0,0000071 cm, demnach scheint doch de Heen's Zahl zu gross zu sein, denn man wird wohl geneigt sein, die mittlere Weglänge grösser als den Wirkungsradius anzusetzen. Mir scheint sogar ersterer gegenüber selbst van der Waals' Zahl für x_1 zu gross zu sein.

---

[1]) Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, zweite Auflage, 1899, Theil 1, S. 175.

Ueber die Capillaritätserscheinungen bei Gemischen von Flüssigkeiten und bei Lösungen wird in einem späteren Capitel gehandelt.

59. Reibung und Wärmeleitung der Flüssigkeiten.

Für die Bewegung der Flüssigkeiten gelten die nämlichen Gleichungen wie für diejenige der Gase. Wo von thermischen Verhältnissen abgesehen wird, tritt eine Vereinfachung dadurch ein, dass man in den meisten Fällen die Flüssigkeiten als durch Druck allein wie incompressibel betrachten darf. Wenn also während der Bewegung nicht durch Wärmeeinflüsse ungleichmässige thermische Ausdehnung oder Zusammenziehung stattfindet, kann die Dichte als unveränderlich angenommen werden. Wir wollen letzteres voraussetzen und zusehen, ob und unter welchen thermodynamischen Bedingungen alsdann Bewegungen, wie wir sie bei Gasen schon untersucht haben, bei Flüssigkeiten möglich sind. Die Gleichungen sind aus Abschnitt 38 des ersten Bandes zu entnehmen. Indem wir darin

$$\sigma = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} = 0$$

setzen, woselbst die Dichte jetzt mit μ bezeichnet sein soll, haben wir

1) $$\mu\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) = \mu X - \frac{\partial p}{\partial x} + \varrho\Delta u,$$

2) $$\mu\left(\frac{\partial v}{\partial t} + u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} + w\frac{\partial v}{\partial z}\right) = \mu Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \varrho\Delta v,$$

3) $$\mu\left(\frac{\partial w}{\partial t} + u\frac{\partial w}{\partial x} + v\frac{\partial w}{\partial y} + w\frac{\partial w}{\partial z}\right) = \mu Z - \frac{\partial p}{\partial z} + \varrho\Delta w;$$

4) $$-\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

5) $$Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial k}{\partial x}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + \frac{\partial k}{\partial y}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + \frac{\partial k}{\partial z}\frac{\partial\vartheta}{\partial z} + 2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] + \varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right]\right).$$

Die Bedingungen an der Oberfläche bleiben ungeändert (Bd. I, Abschnitt 38, Gleichungen 9, 10, 11_1, 11_2, 12, 22, 23_1, 23_2). Zunächst fällt auf, dass die Gleichungen nur einen Reibungscoëfficienten ϱ enthalten, bei Flüssigkeitsbewegungen der betrachteten Art kommt in

der That nur ein solcher Coëfficient in Frage, da eben Dilatation nicht stattfinden soll. Die folgende Betrachtung hat sich nur auf diesen Coëfficienten zu beziehen.

Wir wählen wieder die stationäre Bewegung durch eine horizontale Röhre, in Richtung der Axe, welche x-Axe sein soll, bezeichnen den Abstand eines Theilchens von dieser Axe mit r, nehmen an, dass

$$u = f(r, x), \quad v = 0, \quad w = 0$$

ist, und untersuchen, ob eine solche Bewegung möglich ist. Zufolge 4) haben wir alsdann

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0,$$

also

$$u = f(r).$$

Die Druckcomponenten werden hiernach (Bd. I, S. 252)

$$6) \quad \begin{cases} X_x = Y_y = Z_z = p, \quad X_y = -\varrho \dfrac{\partial u}{\partial r}\dfrac{y}{r}, \quad Y_z = 0, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad Z_x = -\varrho \dfrac{\partial u}{\partial r}\dfrac{z}{r}, \\ X_n = -\varrho \dfrac{\partial u}{\partial r}, \quad Y_n = p\dfrac{y}{r}, \quad Z_n = p\dfrac{z}{r}, \quad N = p. \end{cases}$$

Die Bewegungsgleichungen geben:

$$7) \quad \begin{cases} 0 = -\dfrac{\partial p}{\partial x} + \dfrac{\varrho}{r}\dfrac{\partial\left(r\dfrac{\partial u}{\partial r}\right)}{\partial r}, \\ 0 = -\dfrac{\partial p}{\partial y}, \\ 0 = -\dfrac{\partial p}{\partial z}, \\ J c_v \dfrac{\partial \vartheta}{\partial x} u = \dfrac{\varrho}{\mu}\left(\dfrac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \dfrac{k}{\mu}\left(\dfrac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial\left(r\dfrac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)}{\partial r}\right), \end{cases}$$

weil auch

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + u\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = u\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$$

ist und auch ϑ nur von x und r abhängen kann.

Da u nur von r abhängen soll, müssen wir haben

$$\frac{\varrho}{r}\frac{\partial\left(r\dfrac{\partial u}{\partial r}\right)}{\partial r} = c_0, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = c_0.$$

Hieraus und aus den folgenden beiden Gleichungen ergiebt sich

8) $$u = \frac{c_0}{\varrho}\frac{r^2}{4} + c_1 \log r + c_2, \quad p = c_0 x + c_1'.$$

Die Constante c_1 muss Null sein, weil in der Axe nur endliche Geschwindigkeit herrschen kann. Ferner nehmen wir an, dass die Flüssigkeit an der Röhrenwandung absolut fest hafte. Der Radius der Röhre sei R, dann haben wir noch

9) $$\frac{c_0}{4\varrho} R^2 + c_2 = 0, \quad \text{also } u = \frac{c_0}{4\varrho}(r^2 - R^2).$$

Nun noch die letzte thermodynamische Gleichung. Bei Flüssigkeiten ist $\bar{k}$ eine sehr kleine Grösse, gleichwohl darf von der Wärmeleitung nicht abgesehen werden. Wollten wir nämlich diese unbeachtet lassen, so müsste, wenn die vierte Gleichung erfüllt werden soll, entweder $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$ oder $\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2$ eine Constante sein.

Das erstere gäbe überhaupt keine Bewegung, das zweite kann bei der in Frage stehenden Bewegung nur sein, wenn $R = 0$ ist. Also nur bei sehr dünnen Röhren ist eine Bewegung der behandelten Art ohne Rücksicht auf den Wärmeeinfluss möglich, sonst nicht. Und das ist sehr verständlich, denn durch die Reibung in der Flüssigkeit entsteht Wärme, und zwar in nach der Axe zu wachsender Menge. Also muss die Flüssigkeit nach der Axe zu an Dichte abnehmen, wenn nicht entweder die Wärme sofort abgeleitet wird oder der Querschnitt der Röhre so geringfügig ist, dass von den Dichtedifferenzen daselbst abgesehen werden kann. Letzteres ist die Voraussetzung, die stillschweigend bei der sogenannten Durchflussmethode zur Ermittelung des Reibungscoëfficienten ϱ gemacht wird. Ist der Druck am Beginn der Röhre p_a, der am Ende p_e, und bedeutet L die Länge der Röhre, so hat man

10) $$\begin{cases} c_1' = p_a, \quad c_0 = -\dfrac{p_a - p_e}{L}, \quad p = p_a - \dfrac{p_a - p_e}{L} x, \\ u = \dfrac{R^2 - r^2}{4\varrho} \dfrac{p_a - p_e}{L}, \end{cases}$$

somit die in der Zeiteinheit durchgeflossene Masse

11) $$M = 2\pi\mu \frac{p_a - p_e}{4\varrho L} \int_0^R r(R^2 - r^2)\, dr = \frac{p_a - p_e}{8\varrho L} \pi R^4 \mu,$$

welch letztere Beziehung als die Poiseuillesche Gleichung bezeichnet wird und für den Reibungscoëfficienten die viel angewandte Formel ergiebt

12) $$\varrho = \pi \frac{(p_a - p^e)\,\mu}{8\,L\,M} R^4.$$

Ist aber R nicht hinreichend klein, so müssen wir in der letzten Gleichung die Leitungsglieder beibehalten. Da u nur von r abhängen soll, so darf, wenn μ von x nicht abhängt, was angenommen ist, auch ϑ nicht von x abhängen, und wir behalten

13) $$\varrho \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 = -\frac{\bar{k}}{r} \frac{\partial \left(r \frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)}{\partial r},$$

woraus folgt

$$\vartheta = c_1 + c_2 \lg r - \frac{\alpha r^4}{16}, \quad \alpha = \frac{1}{\varrho \bar{k}} \left(\frac{p_a - p_e}{2L}\right)^2.$$

c_2 ist Null und c_1 ist, wenn an der Oberfläche die Temperatur ϑ_0 herrscht, gleich $\vartheta_0 + \frac{\alpha R^4}{16}$, also dass wird

14) $$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{\alpha}{16}(r^4 - R^4).$$

Nun ist aber gerade für die Oberfläche noch eine Bedingung zu beachten, nämlich die unter 27_2) auf Seite 259 des ersten Bandes gegebene. Sie geht für unseren Fall über in

15) $$\left(\bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial r} - \bar{k}' \frac{\partial \vartheta'}{\partial r'}\right)_{r=R} = 0.$$

$\bar{k}' \frac{\partial \vartheta'}{\partial r'}$ setzt die Bewegung der Wärme in der Röhrensubstanz, senkrecht von der Wandung fort, fest. Ist diese ebenso gross wie in der Flüssigkeit, so wird die Bedingung identisch erfüllt. Im Allgemeinen ist das selbstverständlich nicht der Fall, und dann haben wir eine Bedingungsgleichung zu viel und können ihr nur genügen, wenn die Bewegung der Wärme in der Röhrenwandung in ganz bestimmter Weise geregelt wird, nämlich so, dass

16) $$\left(\bar{k}' \frac{\partial \vartheta'}{\partial r'}\right)_{r=R} = \bar{k}\,\alpha \frac{R^3}{4}$$

wird, sonst ist die geforderte Bewegung, Flüssigkeitsbewegung, nicht möglich. Hieraus folgt, wie unrichtig unter Umständen das Experiment gehandhabt werden kann, wenn man die Röhre mit einem constanten Bade umgiebt. Will man all diesen Schwierigkeiten aus dem Wege gehen, so muss man entweder sehr enge Röhren benutzen, oder darf zwar weitere anwenden, alsdann jedoch nur mit geringen Druckdifferenzen arbeiten, es ist dann α klein und ϑ fast constant.

Nennt man ϑ_1 die Temperatur in der Axe, so wird

$$17_1) \qquad \vartheta_1 - \vartheta_0 = \frac{\alpha}{16} R^4.$$

Die durch die Reibung entstehende Temperaturdifferenz zwischen Röhrenaxe und Röhrenwandung ist also unter sonst gleichen Verhältnissen umgekehrt proportional dem Reibungscoëfficienten und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit. Ersteres besagt, dass sie mit zunehmender Geschwindigkeit in der Axe rascher wächst, als der Reibungscoëfficient abnimmt. Bedeutet übrigens u_1 diese Geschwindigkeit in der Axe, so haben wir auch

$$17_2) \qquad \vartheta_1 - \vartheta_0 = \frac{\varrho}{\bar{k}} \left(\frac{u_1}{2}\right)^2.$$

Beobachtungen über $\vartheta_1 - \vartheta_0$ und u_1 würden uns das Verhältnis $\frac{\bar{k}}{\varrho}$ der Leitfähigkeit zur Reibung kennen lehren. Bei idealen Gasen ist dieses Verhältniss das 1,6027fache der specifischen Wärme bei constantem Volumen (Bd. I, S. 352, Gleichung 2_2), die Werthe für Flüssigkeiten werden wir später kennen lernen. Doch sind sie nicht durch Beobachtungen der angegebenen Art ermittelt, noch auch wohl zu ermitteln. Zwar u_1^2 ist leicht zu bestimmen durch Feststellung der Durchflussmenge, aber die Temperaturdifferenz $\vartheta_1 - \vartheta_0$ wird man kaum mit hinreichender Genauigkeit bekommen.

Wenn ϑ_1 von ϑ_0 verschieden ist, dann muss nothwendig die Dichte in der Axe der Röhre eine andere sein als an der Röhrenwandung, und es treten auch Bewegungen quer zur Axe ein, indem innerhalb eines jeden Querschnittes die Flüssigkeit senkrecht nach unten sinkt, zuerst mit wachsender, dann wieder mit abnehmender Geschwindigkeit. Diese Querbewegung geht gleichfalls unter Reibung vor sich, und da sie auf die Längsbewegung trifft, müssen sich beide Bewegungen beeinflussen und so tritt die Querbewegung aus den Querschnitten heraus und in der Gesammtbewegung strömen die Theilchen nicht mehr in geraden Linien, sondern in complicirten Curven, wodurch auch Wirbel in der Flüssigkeit entstehen. In erster Näherung kann man dann von seitlicher Bewegung absehen und nur horizontale Längs- und verticale Querbewegung annehmen, das heisst, wenn die x-Axe horizontal, die y-Axe also vertical gelegt ist, $w = 0$ setzen. Ferner kann man die Bahnen der Theilchen als in Verticalebenen parallel der Axe liegend ansehen, und endlich darf man Producte und Potenzen von v und den Differentialquotienten fortlassen. Gleichwohl ist das Problem noch complicirt genug und die Lösung scheint mir ausserordentlich schwer zu sein, namentlich auch, weil einen unmittelbaren Antrieb zur Bewegung nach unten nur die Theilchen über der axialen Horizontalebene erhalten, nicht aber die unter dieser Ebene, welche

lediglich von jenen gedrängt werden. Da es sich jedoch nur um geringe Temperaturdifferenzen handeln kann, wenn man nicht solche ausserhalb des Experimentes absichtlich hervorruft, wird die Verticalbewegung nur sehr gering sein, indem jedes Theilchen Zeit hat, die Dichte seiner Umgebung anzunehmen, und man darf die Bewegung so ansehen, als ob es sich um axiales Strömen einer Flüssigkeit handelt, die entweder durch die ganze Masse gleiche Dichte hat, oder deren Dichte an jeder Stelle durch irgend welche Kräfte in stets gleicher, nur vom Axenabstand abhängiger, Grösse erhalten wird. Im ersten Falle bleiben alle früheren Formeln in Kraft, im zweiten Falle hat man nur noch die Bedingung, dass μ eine Function von r sein soll, zum Ausdruck zu bringen. Diese Function kann auch mit hinlänglicher Genauigkeit angegeben werden. Nennen wir μ_0 die Dichte der Flüssigkeit an der Röhrenwandung, so ist sie $\mu_0 [1 - \beta (\vartheta - \vartheta_0)]$, wo β den Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit bedeutet, also von der Form

$$18) \qquad \mu = a + b r^4; \quad a = \mu_0 \left(1 - \frac{\alpha \beta}{16} R^4\right); \quad b = + \mu_0 \frac{\alpha \beta}{16}.$$

In den Formeln für u und ϑ wird auch dadurch nichts geändert. Die in der Zeiteinheit durchgeflossene Menge aber erhält einen anderen Werth und ist bestimmt durch die Gleichung

$$19_1) \qquad M = 2\pi \frac{p_a - p_e}{4 \varrho L} \int_0^R r (R^2 - r^2) (a + b r^4)\, dr$$

$$= \pi R^4 \frac{p_a - p_e}{8 \varrho L} \left(a + \frac{1}{6} b R^4\right),$$

oder

$$19_2) \qquad M = \pi R^4 \mu_0 \frac{p_a - p_e}{8 \varrho L} \left(1 - \frac{5}{96} \alpha \beta R^4\right)$$

und nach Einsetzung des Werthes von α

$$19_3) \qquad M = \pi R^4 \mu_0 \frac{p_a - p_e}{8 \varrho L} \left[1 - \frac{5 \beta R^4}{96 \varrho k} \left(\frac{p_a - p_e}{2 L}\right)^2\right]$$

Das zweite Glied in der Klammer ist also die in Folge der Dichteungleichheit anzubringende Correctionsgrösse. Man kann nun ϱ entweder durch Auflösung dieser quadratischen Gleichung nach ϱ oder einer linearen Gleichung ermitteln nach Einsetzen eines Näherungswerthes für ϱ im Correctionsglied. Ob auf diese Correction jemals geachtet worden ist, weiss ich nicht. Bedingung für dieselbe jedoch ist, dass in der axialen Bewegung der Flüssigkeit, sowie in der dadurch bewirkten radialen Bewegung der Wärme ein stationärer Zustand von der angegebenen Art eingetreten ist.

Die anderen Methoden, die man zur Bestimmung des Reibungscoëfficienten hat, können in ähnlicher Weise für die thermischen Ver-

hältnisse corrigirt werden. Doch ist es freilich nicht leicht, die Bedingungen herzustellen, unter denen die jedesmal angenommenen Bewegungen wirklich stattfinden können, weil von der Bewegung der Wärmeeinfluss und von diesem die Bewegung abhängt. Und noch eins erhellt: Muss man dem Wärmeeinfluss Rechnung tragen, dann ist es nicht mehr zulässig, nur von einem Reibungscoëfficienten bei Flüssigkeiten zu sprechen, man muss dann zwei solche Coëfficienten einführen, ganz so wie bei den Gasen. Gleichwohl genügt schon eine oberflächliche Vergleichung der vorstehenden Entwickelungen mit den früher in Band I, Seite 261 bis 276 gegebenen zu ersehen, wie, bei aller Aehnlichkeit der Ausgangsformeln, so anders Flüssigkeiten sich verhalten als Gase.

Eine Uebertragung der Maxwell'schen Theorie der Gase auf die Flüssigkeiten ist im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft noch undurchführbar, schon weil wir Flüssigkeiten molekularkinetisch noch nicht zu definiren wissen. Sicher aber sind nach dieser Theorie die gewöhnlichen Gleichungen der Mechanik auch bei den Flüssigkeiten nur als erste Näherungsgleichungen in dem Sinne zu betrachten, dass die Druckkräfte nur durch eine Integrationsumgehung in expliciter Form gegeben erscheinen, während sie thatsächlich mit der Bewegung zugleich aus einem System simultaner Differentialgleichungen zu ermitteln sind.

Wir haben nun von den Constanten selbst zu sprechen.

Zuerst die Reibungsconstante, sie ist aus Bewegungserscheinungen an und in Flüssigkeiten nach den verschiedensten Methoden, namentlich aber nach der Durchflussmethode mittelst der Formel 12), welche auch als Poiseuille'sche Formel bezeichnet wird, bestimmt worden.

Ein Hauptergebniss aller bisherigen Untersuchungen von Flüssigkeiten besteht darin, dass der Reibungscoëfficient sehr stark mit der Temperatur variabel ist und zwar mit wachsender Wärme abnimmt. Letzteres steht in directem Gegensatz zu dem Verhalten des gleichen Coëfficienten bei den Gasen. Man sollte hiernach annehmen, dass, wenn der gasförmige Zustand nur als Fortsetzung des flüssigen zu betrachten ist, der Reibungscoëfficient bei irgend einer Temperatur ein Minimum erreicht und dann wieder anwächst.

Wir können aber die Sache anders auffassen, indem wir annehmen, dass die Reibung aus zwei Ursachen erwächst, einmal aus der Uebertragung von Bewegung durch die Berührungsfläche hindurch von der stärker bewegten Schicht zu der schwächer bewegten. Das ist die früher bei den Gasen als Reibung definirte Erscheinung. Sodann aus den Anziehungskräften zwischen den beiden Schichten an der Berührungsstelle [1]). Das wäre die eigentliche Flüssigkeitsreibung. Die

[1]) Grätz, Wiedemann's Annalen, Bd. 34, S. 25.

ganze Reibung ist die Summe beider. Erstere wächst mit der Temperatur bei Flüssigkeiten wie bei Gasen, letztere nimmt mit der Temperatur ab, ist aber bei Flüssigkeiten so weit bedeutender als bei Gasen, dass in nicht zu grosser Nähe des kritischen Zustandes sie fast allein in Betracht kommt und insgesammt also die Reibung mit wachsender Temperatur abnimmt. Ist nun diese letztere Reibung ϱ_a, die erstere ϱ_b und die ganze Reibung ϱ, so wäre

$$20) \qquad \varrho = \varrho_a + \varrho_b$$

und ϱ_a eine fallende, ϱ_b eine wachsende, ϱ bis in nicht zu grosse Nähe der kritischen Temperatur eine fallende Function der Temperatur. ϱ würde danach niemals Null sein und selbst ϱ_a und ϱ_b brauchten niemals Null zu sein, nur können beide sehr klein werden, ϱ_a bei hoher Temperatur, ϱ_b bei tiefer Temperatur. Diese Betrachtung ist sehr ansprechend und wird wohl auch den thatsächlichen Verhältnissen nicht zuwider sein. Für ϱ_a setzt nun Grätz in erster Näherung an

$$21) \qquad \varrho_a = A \frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_1}.$$

Darin bedeutet ϑ' die kritische Temperatur der Flüssigkeit und ϑ_1 eine Temperatur, bei der die Flüssigkeit unter allen Umständen erstarrt, die also tiefer als die Gefriertemperatur derselben sein wird. Also würde $\varrho_a = 0$ sein bei der kritischen Temperatur und gleich unendlich bei jener absoluten Erstarrungstemperatur. A ist eine Constante.

Viel Werth ist einer solchen Formel nicht beizumessen, sie setzt auf der einen Seite voraus, dass schon im kritischen Zustande die Dämpfe sich wie ideale Gase verhalten, also keine Molekularkräfte besitzen, und auf der anderen Seite sollen bei starren Körpern unendlich grosse Molekularkräfte herrschen. Beides kann nicht wohl stattfinden. Gleichwohl scheint die Formel nach Grätz' Berechnungen in hinreichendem Abstande von den beiden genannten Grenzen brauchbar zu sein. Ich führe einige Beispiele aus des genannten Forschers Abhandlung an:

	$t = 10$	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60° C.
Gährungsbuttersäure:											
ϱ beobachtet .	112,1	102,1	93,5	84,7	78,2	71,7	66,3	61,7	57,3	—	—
ϱ berechnet . .	112,9	101,9	92,6	84,7	77,8	71,8	66,5	61,8	57,6	—	—
Ameisensäure:											
ϱ beobachtet .	122,5	109,7	99,2	89,7	81,7	74,9	68,2	62,0	57,0	—	—
ϱ berechnet . .	124,0	110,1	98,6	89,1	80,9	73,9	67,7	62,4	57,6	—	—

	$t=$	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60° C.
Kapronsäure:												
ϱ	beobachtet .	222,2	200,4	179,1	158,0	139,7	127,9	117,1	107,1	97,8	—	—
	berechnet . .	226,0	197,4	175,3	155,8	140,4	127,7	116,6	107,1	98,7	—	—
Isobutylacetat:												
ϱ	beobachtet .	45,5	42,0	39,0	36,5	34,1	32,0	30,0	28,1	26,3	24,6	23,0
	berechnet . .	45,8	42,2	39,1	36,4	34,0	31,8	29,8	27,9	26,2	24,6	23,2
Chloroform:												
ϱ	beobachtet .	36,0	34,0	32,0	30,5	29,0	27,5	26,0	25,0	24,0	23,5	—
	berechnet . .	36,1	34,2	32,4	30,7	29,2	27,7	26,3	25,0	23,7	23,3	—
Aceton:												
ϱ	beobachtet .	24,0	23,0	22,0	21,0	20,0	19,0	18,0	17,0	16,0	—	—
	berechnet . .	24,4	23,1	22,0	20,9	19,8	18,8	17,9	17,0	16,2	—	—
Toluol:												
ϱ	beobachtet .	38,2	35,4	33,1	31,1	29,3	27,6	26,2	25,0	23,8	22,6	21,4
	berechnet . .	38,0	35,6	33,4	31,4	29,6	27,9	26,4	24,9	23,6	22,4	21,2

Für Wasser giebt Grätz folgende Zusammenstellung aller vorliegenden Versuche in Vergleichung mit der Berechnung nach seiner Formel, wobei er $\vartheta' = 390^0$, $\vartheta_1 = -28{,}62$, $A = 7{,}338$ annimmt:

	$t=$	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60° C.
ϱ	Poiseuille . . .	100	85,2	73,5	64,3	56,7	—	45,2	37,0	30,8	—
	Graham I . . .	100	84,4	73,6	63,4	56,0	49,3	44,7	36,8	31,1	27,1
	Graham II . . .	100	84,8	72,9	63,7	56,0	50,5	45,0	37,0	31,0	26,9
	Rellstab	100	85,3	73,5	63,0	55,5	48,7	45,0	37,2	31,2	—
	Sprung	100	84,9	72,2	63,9	56,2	50,5	45,1	37,1	31,2	26,8
	Slotte	100	—	—	—	56,4	—	45,2	36,9	—	—
	Wagner	100	—	—	63,9	56,2	50,3	44,6	36,7	31,7	—
Berechnet		100	84,1	72,2	63,1	55,8	50,0	45,1	37,4	31,7	27,3

In allen Angaben ist der Reibungscoëfficient des Wassers bei 0° gleich 100 gesetzt. Zur Reduction auf absolute Einheiten in C-G-S sind sie mit 0,000178 zu multipliciren. Man wird gestehen müssen, dass die Grätz'sche Formel innerhalb der angegebenen Temperaturintervalle die Beobachtung sehr gut darstellt; freilich ist die geringste kritische Temperatur immer noch grösser als 230° und die höchste absolute Erstarrungstemperatur — 28,62° (für Wasser) angenommen.

Von Heydweiller's ausgedehnten Bestimmungen [1]) führe ich nur die für Wasser erhaltenen Zahlen an, welche bis zur Temperatur 160° angegeben sind. Demnach ist in C-G-S-Einheiten

$t =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100° C.	
$\varrho =$	17,85	13,07	10,05	8,01	6,55	5,51	4,70	4,07	3,57	3,17	2,84	$\times 10^{-5}$

$t =$	110	120	130	140	150	160° C.	
$\varrho =$	2,56	2,32	2,12	1,96	1,84	1,74	$\times 10^{-5}$

Mit $\vartheta' = 390°$ berechnet sich aus den Zahlen für 0° und 60°, zwischen denen dem Obigen zufolge Grätz' Formel für Wasser Geltung hat, $\vartheta_1 = -27{,}1°$ in sehr genauer Uebereinstimmung mit dem von Grätz aus den früher angegebenen Zahlen ermittelten Betrag. Man findet nun für 100° das $\varrho = 2{,}83$ fast genau der Beobachtung entsprechend. Für 160° wird $\varrho = 2{,}20$ statt 1,74. Also darf die Grätz'sche Formel bei Wasser mindestens bis 100° Anwendung finden, während sie darüber hinaus zu grosse Zahlen ergiebt.

Fast bis zur kritischen Temperatur hinan reichen die Bestimmungen von Warburg und Babo [2]) für flüssige Kohlensäure. Bei diesen Bestimmungen befand sich die Kohlensäure immer unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes, während in allen früheren Fällen der Enddruck stets gleich dem Atmosphärendruck war. Hiernach ist der ermittelte Reibungscoëfficient in diesem Falle aus doppeltem Grunde veränderlich. Es fand sich

$t =$	5	10	15	20	25	29° C.
$p =$	40	45	51	58	65	70 Atmosphären
$\mu =$	0,922	0,895	0,864	0,827	0,783	—
$10^6\varrho =$	925	852	784	712	625	539

Die Drucke sind nur näherungsweise richtig, sie gehen also von 40 bis 70 Atmosphären; wegen ihres Verhältnisses zur Dichte verweise ich auf die Darlegungen in Band I, Seite 448. Lässt man diese Veränderlichkeit des Druckes und der Dichte zunächst noch auf sich beruhen und versucht, ob die Formel von Grätz auch noch für Kohlensäure in so grosser Nähe der kritischen Temperatur gilt, so ergiebt sich, dass für t_1 eine Temperatur von $+ 42°$ anzusetzen sein würde, was selbstverständlich physikalisch unzulässig ist, da schon die kritische Temperatur $t' = 31{,}25°$ ist. Ausserdem würde bei 29° die Grösse $\varrho = 224$, also kaum halb so gross werden, wie sie sein müsste. Wir sparen daher die Discussion dieser Ermittelung für spätere Darlegung.

Die Formel von Grätz ist eine Art rationelle Formel, es sind auch Interpolationsformeln versucht worden. So ist nach Helmholtz' Berechnung der Versuche Poiseuille's der Reibungscoëfficient des Wassers

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 59, S. 193.
[2]) Wiedemann's Annalen, Bd. 17, S. 416 ff.

$$\varrho = \frac{0{,}017\,79\,\mu}{1 + 0{,}033\,679\,3\,t + 0{,}000\,220\,993\,6\,t^2}$$

und nach O. E. Meyer's Berechnungen

$$\varrho = \frac{0{,}017\,75}{(1 + 0{,}011\,04\,t)\,(1 + 2 . 0{,}011\,04\,t)}.$$

Zu merkwürdigen Formeln ist de Heen [1]) gelangt. Rechnete er die Abnahme des auf Volumeneinheit bezogenen Reibungscoëfficienten $\varrho' = \varrho\,\mu$ von 10° C. ab für die nächsten 20° (also von 10 bis 30°), so fand er, dass diese Abnahme $\Delta\varrho'$ sich durch eine Formel

22) $$\Delta\varrho' = \varrho'^{1-\frac{1}{u}}\left(\frac{1}{c} - \varrho'^{\frac{1}{u}}\right)$$

darstellen liess, und c sowohl wie u hatten für alle von ihm untersuchten Flüssigkeiten fast denselben Werth, nämlich durchschnittlich war $u = \frac{1}{5{,}5}$, $c = 0{,}84$, wiewohl der grösste Betrag von $\Delta\varrho'$ mehr als 20mal so gross war wie der kleinste. Indem er diese Formel verallgemeinert, findet er für ϱ überhaupt

23) $$\varrho' = \left(\frac{e^{\frac{t}{u}} + A\varrho'_0 - 1}{Ae^{\frac{t}{u}}}\right)^u.$$

t ist die immer gleiche Temperaturdifferenz. Nimmt man wieder als Maass der Temperatur je 20° C., rechnet t von 10° C. ab, wofür $\varrho' = \varrho'_0$ sein soll, so findet de Heen für Amylbenzoat

$$A = 0{,}5563, \quad u = \frac{1}{0{,}361}, \quad \frac{1}{u} = 2{,}77$$

und damit folgende Vergleichung zwischen Rechnung und Beobachtung

		$t = 10$	30	50	70	90	110	130	150	170° C.
ϱ'	berechnet . .	49,0	29,3	19,2	13,6	10,5	8,6	7,4	6,7	6,0
	beobachtet .	49,0	28,2	18,3	13,4	10,5	8,6	7,4	6,6	6,0

Die Uebereinstimmung ist zweifellos sehr gut und in Anbetracht des grossen Temperaturintervalls, welches vielleicht bis zu 150° der kritischen Temperatur nahe führt, und der geringen Zahl Constanten (nur 2) eigentlich auffallend. Eine theoretische Deutung seiner Formel hat de Heen, wie er selbst hervorhebt, nicht gefunden, sie sieht auch so eigenartig aus, dass eine solche kaum zu vermuthen ist.

[1]) l. c.. S. 218.

Endlich ist zu erwähnen, dass nach Stoel [1]) der Reibungscoëfficient auch durch eine Formel

$$log\,\varrho = a + b\vartheta, \quad \varrho = A e^{-\lambda\vartheta}$$

sich soll darstellen lassen. Nach seinen eigenen Beobachtungen an Chlormethyl soll diese Formel den Beobachtungen von — 28° bis + 123°, also bis in die Nähe der kritischen Temperatur dieser Flüssigkeit ganz gut folgen. Er theilt die Abweichungen zwischen den von ihm beobachteten und den nach der obigen Formel berechneten, dem Reibungscoëfficienten proportionalen, Ausflussdauern mit, welche in der That nur bei der höchsten Temperatur 3 Procent, sonst in keinem Falle 2 Procent erreichen, bemerkt jedoch selbst, dass diese Abweichungen immerhin einen systematischen Gang aufweisen, zwischen — 28 und — 20 sind die berechneten Zahlen zu klein, zwischen — 20 und + 50 durchschnittlich zu gross, dann wieder bis etwa + 111° zu klein und zuletzt zu gross. Er findet

zwischen . .	— 28 und — 20°	— 20 und + 50°	+ 50 und + 110°	bei 123°
Abweichung .	+ 1,0	— 0,2	+ 1,2	— 3,0 Proc.

Zugleich bemerkt er, dass die Grätz'sche Formel sich auf dieses weite Temperaturintervall nicht anwenden lässt.

Die Stoel'sche Formel findet auch Heydweiller an seinen oben mitgetheilten Versuchen hinreichend bestätigt. Doch kann sie naturgemäss auf theoretische Richtigkeit keinen Anspruch machen, da sie $\varrho = 0$ für $\vartheta = \infty$ ergiebt, während die Reibung nach einem Minimum späterhin wieder anwachsen muss.

Der Reibungscoëfficient der Flüssigkeiten hängt bei gleicher Temperatur auch vom Drucke, unter dem sie stehen, ab. Bei den Flüssigkeiten, die bisher untersucht sind, mit Ausnahme von Wasser, wächst dieser Coëfficient mit zunehmendem Drucke, also zunehmender Dichte. So fanden Warburg und Babo [2]) bei 25,1°

Druck	70	75	85	95	105 Atmosphären
Dichte	0,809	0,827	0,858	0,875	0,896
Reibungscoëfficient . . .	628	665	703	741	800 × 10^{-6}.

Ein Gesetz, nach welchem der Coëfficient mit dem Drucke zunimmt, lässt sich nicht erkennen, nur dass die Zunahme mit wachsendem Drucke selbst noch zunimmt, scheinen die Zahlen anzudeuten; noch sicherer scheint das Anwachsen der Zunahme mit wachsender Dichte zu sein. Dieses Verhalten entspricht ganz dem der gasförmigen Kohlensäure bei höheren Drucken (Bd. I, S. 326). Indessen soll nach Warburg eine einfache lineare Gleichung nach dem Druck angesichts der Unsicherheit der Versuche genügen. Demnach wäre

$$24) \qquad \varrho = \varrho_0 (1 + \alpha p)$$

[1]) Grätz, Physikalische Revue, Bd. I, S. 513.
[2]) l. c., S. 227 ff.

und α wäre für Kohlensäure, Benzol, Aether positiv. Zu einem entsprechenden Ergebniss ist de Heen[1]) für einige andere Flüssigkeiten, Amyl-Benzoat, Amyl-Valerat und Toluol, gelangt. Für Wasser hat er bis zu Drucken, die über 400 Atmosphären reichen, nicht die geringste Abhängigkeit von diesen Drucken feststellen können. Im Gegensatz dazu giebt Röntgen[2]) an, dass bei Wasser der Reibungscoëfficient mit wachsendem Drucke abnehmen soll, so dass sich Wasser entgegengesetzt wie alle anderen Flüssigkeiten verhalten würde. Er findet, dass, wenn die Ausflusszeit aus einer Capillare durch eine Formel für niedere Drucke dargestellt wird, diese Formel für höhere Drucke immer zu grosse Ausflusszeiten ergiebt, woraus zu schliessen ist, dass der Reibungscoëfficient des Wassers bei höheren Drucken kleiner ist als bei niederen. So betrugen die übrig bleibenden Fehler der Formel gegen die unmittelbaren Beobachtungen der Ausflusszeiten in Secunden

in 20 Versuchsreihen bei 1 Atmosphäre:

$+13,\ +3,\ +10,\ -2,\ -7,\ -12,\ -5,\ -8,\ -9,\ -2,\ -14,$
$0,\ +4,\ -16,\ -4,\ -23,\ -13,\ 0,\ 0,\ 0;$

in 10 Versuchsreihen bei 19 bis 29 Atmosphären:

$-38,\ -30,\ -22,\ -27,\ -34,\ -58,\ -31,\ -34,\ -37,\ -34.$

Alle in zweiter Zeile aufgeschriebenen Differenzen haben dasselbe Zeichen, wobei das Zeichen — bedeutet, dass die Beobachtung geringere Ausflusszeit ergab als die Formel, und zugleich sind sie im Durchschnitt viel grösser, nämlich fast fünfmal so gross wie die als Unsicherheit der Formel oder der Beobachtung oder beider anzusehenden Zahlen der ersten Zeilen. Zu ganz demselben Ergebniss sind auch Warburg und Sachs[3]) gelangt. Sie finden für Wasser bei 20° C.

$$\varrho = \varrho_0 (1 - 0{,}000\,170\, p),$$

also einen negativen Factor für p, der übrigens nur etwa $^1/_{45}$ beträgt von dem entsprechenden positiven Factor für Kohlensäure und immer noch kaum $^1/_4$ bis $^1/_5$ von dem gleichfalls positiven für Aether und Benzol. Es ist möglich, dass in Folge der Kleinheit dieses Factors die Versuchsanordnung de Heen's nicht geeignet gewesen ist, ihn zu ermitteln. Dieses Verhalten des Wassers ist sehr seltsam. Es ist kaum anzunehmen, dass es bei allen Temperaturen stattfindet.

Eine sehr eingehende Versuchsreihe von Hauser[3]) bestätigt diese Vermuthung. Der Genannte findet nämlich, dass die Abnahme nur bis zur Temperatur 32° etwa stattfindet, in höheren Temperaturen wächst ϱ mit dem Druck an.

---

[1]) l. c., S. 227 ff.
[2]) Wiedemann's Annalen, Bd. 22, S. 510 ff.
[3]) Annalen der Physik, 4. Folge, Bd. 5 (1901), S. 597 ff.

Folgende Angaben dienen zur Bestätigung. Bezeichnet ϱ_{400} den Reibungscoëfficienten bei 400 Atmosphären Druck, ϱ_0 den bei mittlerem Druck, so ist nach Hauser

$t =$	18,0	29,0	30,5	31,5	32,9	36,0	40,0	40,3° C.
$100\,\frac{\varrho_{400} - \varrho_0}{\varrho_0} =$	$-1,6$	$-0,3$	$-0,5$	0,0	0,0	0,0	$+0,7$	$+0,7$
$t =$	50,0	51,4	56,5	70,5	79,6	90,3	98,4° C.	
$100\,\frac{\varrho_{400} - \varrho_0}{\varrho_0} =$	$+1,6$	$+1,6$	$+2,1$	$+2,5$	$+2,6$	$+3,4$	$+3,6$	

Bei 32° wäre der Coëfficient vom Druck unabhängig, bei tieferen Temperaturen nähme er mit wachsendem Druck ab, bei höheren würde er grösser. Formeln lassen sich nicht wohl angeben.

Wie vorhin bemerkt, gilt die für Kohlensäure angegebene entsprechende Formel unter der Voraussetzung, dass p den Druck der Flüssigkeit bedeutet, wenn diese sich unter gesättigtem Dampf befindet. Also können wir umgekehrt aus der Formel den Dampfdruck gemäss

$$25) \qquad p = \left(\frac{\varrho}{\varrho_0} - 1\right)\frac{1}{\alpha}$$

berechnen. Darin ist nichts Besonderes enthalten. Aber de Heen hat die allgemein gültige Beziehung aufgestellt, dass die Dampfspannung einer Flüssigkeit und die Reibung für alle Temperaturen durch die Formel

$$26) \qquad p = e^{\frac{c}{\varrho}}$$

verbunden sein sollen.

Indessen bedarf diese Formel wohl einer Aenderung, um sie physikalisch brauchbar zu machen. Sie giebt für $\varrho = \infty$ die Dampfspannung $p = 1$, d. h. die Einheit zur Messung der Dampfspannung wäre die Spannung der erstarrenden Flüssigkeit. Nun ist aber diese Spannung sehr geringfügig, wenn nicht überhaupt Null, die Zahlen für die Dampfspannungen würden also ausserordentlich, wenn nicht unendlich gross. Die Formel wird verbessert, wenn man rechts -1 hinzufügt. Nennen wir dann den Werth von ϱ bei derjenigen Temperatur, für welche die Dampfspannung in irgend einem Maass p' sein soll, ϱ', so hätten wir

$$27) \qquad p = p'\left(e^{\frac{c}{\varrho}} - 1\right), \quad e^{\frac{c}{\varrho'}} = 2.$$

Prüft man aber diese Formel an Wasser, so ergiebt sich, dass sie durchaus nicht stimmt. Man findet, wenn man c aus dem Werth für ϱ bei 30° berechnet, der sehr sicher zu sein scheint, folgende Abweichungen der wirklichen Spannungen p_1 von den nach obiger Formel berechneten p (die ϱ sind der Zusammenstellung auf S. 81 entnommen) bei

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$p_1 - p =$	— 7,00	— 7,94	— 6,31	0,00	+ 13,70	+ 39,00	+ 81,37 mm

Ganz abgesehen von der Grösse dieser Abweichungen, welche bis zu 100° auf mehrere Hundert Millimeter steigen würde, zeigt schon ihr Gang, dass es wenigstens für Wasser ganz unmöglich ist, die Formel den Beobachtungen anzupassen. An den Werthen von ϱ wird das nicht liegen, denn diese sind gerade bei Wasser bis zu 60° höchstens um einige Procent unsicher. de Heen freilich, welcher die Constante c immer aus den Angaben bei der jeweilig grössten Spannung ermittelt, kommt bei den von ihm angeführten Beispielen für Wasser, Benzol, Ethylenbromür, Terebinthenessenz, Valeriansäure, Propionsäure, Essigsäure zu besseren Ergebnissen. Indessen vergleicht er nur die Logarithmen der Spannungen, nicht die Spannungen selbst — was natürlich einen bedeutenden Unterschied bildet — und dann zeigt sich auch nach seinen Rechnungen in allen Fällen ein bestimmter Gang in den Differenzen der berechneten Logarithmen gegen die beobachteten. Die Formel muss also aufgegeben werden.

Wohl durch die Formel de Heen's angeregt, hat Stoel[1]) eine andere Formel angegeben und an Chlormethyl und Kohlensäure geprüft. Er findet

$$p^{\frac{1}{8}} = \frac{Const.}{\varrho}.$$

Diese Formel ist physikalisch besser begründet als die ursprüngliche von de Heen, denn für $\varrho = \infty$ giebt sie $p = 0$, was zu erwarten steht. Für $\varrho = 0$ freilich findet sich $p = \infty$. Indessen wird kein Zustand existiren, in dem die Reibung Null ist, denn scheidet die Flüssigkeitsreibung aus, so tritt die Gasreibung an deren Stelle, die niemals Null ist. Gleichwohl muss die Formel eingeschränkt werden, da die Gasreibung mit wachsender Temperatur wächst, p hiernach abnehmen würde, was widersinnig ist. Aus Stoel's Angaben entnehme ich folgende Tabelle für Chlormethyl:

τ °C.	$log\, p$	$log\, \varrho$	$p^{\frac{1}{8}} \varrho$
— 26,77	9,940 96 — 10	2,604 77	385
— 24,88	9,978 19	2,596 05	388
— 22,95	0,014 22	2,587 15	391
— 21,78	0,035 06	2,581 49	392
— 19,51	0,074 75	2,569 96	393
— 14,29	0,170 01	2,544 69	399
— 11,12	0,221 39	2,530 84	402
— 8,02	0,271 06	2,519 17	407
— 4,39	0,327 18	2,505 15	411

[1]) Vergl. S. 84.

τ ° C.	*log p*	*log ϱ*	$p^{\frac{1}{3}}\varrho$
0,00	0,397 63 — 10	2,487 85	417
+ 4,56	0,468 60	2,469 82	418
10,78	0,557 39	2,447 16	430
16,59	0,632 26	2,423 25	431
23,09	0,717 73	2,394 45	430
30,53	0,823 39	2,364 55	436
34,80	0,871 52	2,348 30	435
70	1,220 11	2,216 17	420
85	1,348 30	2,156 85	404
100	1,488 55	2,095 17	340
115	1,612 78	2,027 35	359

Die Zahlen der letzten Spalte sollten einander gleich sein; dass sie es nicht sind, sieht man sofort, sie steigen mit wachsender Temperatur erst an, um dann wieder abzunehmen, aber bis auf etwa 10 Proc. genügen sie der Forderung.

Für Kohlensäure berechnet Stoel nach Warburg und Babo's schon discutirten Beobachtungen:

τ ° C.	*log p*	*log ϱ*	$p^{\frac{1}{3}}\varrho$
5	1,596 60	9,964 73 — 10	314,0
10	1,658 96	9,951 82	319,7
15	1,716 00	9,936 51	322,5
20	1,770 85	9,917 51	321,9
25	1,825 75	9,893 76	317,9

Die Zahlen $p^{\frac{1}{3}}\varrho$ weisen ganz denselben Gang auf wie bei Chlormethyl. Ich habe die Berechnung auch noch für Wasser ausgeführt, mit den früher schon angegebenen Zahlen für ϱ finde ich

$t =$	0	10	20	30	40	50	60° C.
$p^{\frac{1}{3}}\varrho =$	166	151	144	142	142	143	145

Auch in diesem Falle ist ein systematischer Gang unverkennbar. Indessen nehmen hier die Zahlen erst ab, um dann anscheinend anzusteigen.

Benutzt man die früher (S. 82) ebenfalls mitgetheilten Heydweiller'schen Zahlen für ϱ bei Wasser, so kann man die Vergleichung bis 160° führen; man erhält dann

$t =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80° C.
$p^{\frac{1}{3}}\varrho =$	296	273	260	253	249	249	249	251	252 $\times 10^{-4}$

$t =$	90	100	110	120	130	140	150	160° C.
$p^{\frac{1}{3}}\varrho =$	256	259	262	265	268	274	282	290×10^{-4}

Auch hier ist zwischen 50 und 60° ein Minimum vorhanden, dann wachsen die Zahlen an. Für Wasser scheint hiernach der Gang bis 160° C. wenigstens festzustehen. Nachher mögen die Zahlen wieder abnehmen.

Thatsächlich genügt also die Formel nicht, zumal wenn man beachtet, dass die Potenz von p nur $^1/_3$ ist, bei der Berechnung von p selbst die Abweichungen also mindestens im dreifachen Betrage erscheinen.

Die Formel erinnert ein wenig an die von mir für Gase aufgestellten Beziehungen zwischen Reibung und Druck. Als Function der Temperatur und des Druckes war (Bd. I, S. 322, Gleichung 18_3)

$$\varrho = Const.\ p^{\frac{5-3k}{6k}}\ \vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

Die Dampfspannung hängt also auch noch ab von der Temperatur, liesse sich ϑ als Function von p darstellen, so gewänne man eine Beziehung zwischen ϱ und p allein. Ersteres ist leider nicht der Fall. Ferner ist für Flüssigkeiten auch der Werth von k nicht hinreichend bekannt. Nimmt man k gleich 1 an, was für Wasser bis zu 60° vielleicht zutrifft, so hätte man

$$\varrho = Const.\ p^{\frac{1}{3}}\ \vartheta^{\frac{1}{2}},$$

und demnach

$$\frac{\varrho}{p^{\frac{1}{3}}\ \vartheta^{\frac{1}{2}}} = Const.$$

Aber diese Formel kann, wenn man unter ϱ die Reibung der Flüssigkeit versteht, selbstverständlich nicht stimmen. Von Formeln, die für Gase gelten, darf man naturgemäss nicht auf Flüssigkeiten schliessen, weil bei diesen die Reibung nur zum geringsten Theil Gasreibung ist und zum grössten Theil in ganz anderer Weise erklärt werden muss. ϱ bedeutet in letzterer Formel die Dampfreibung, nicht die Flüssigkeitsreibung.

Aus Allem aber ergiebt sich; eine einigermaassen befriedigende Beziehung zwischen Flüssigkeitsreibung und Dampfspannung ist noch nicht bekannt, die aufgestellten Beziehungen genügen nicht. Es ist auch kaum abzusehen, wie eine solche Beziehung gewonnen werden soll.

Ueber den Zusammenhang der Grösse der Reibung mit der chemischen Constitution der Flüssigkeiten ist nicht viel bekannt. Bei Gasen fanden wir, dass bei gleicher Atomzahl die Reibung mit wachsendem Molekulargewicht abnahm. Bei den Flüssigkeiten ist das Molekulargewicht nicht sicher, doch finden wir in Reihen chemisch ähnlicher

Substanzen vielfach Zunahme des Reibungscoëfficienten mit wahrscheinlich wachsendem Molekulargewicht. So bei den Alkoholen und Glykolen [1]):

Substanz	Reibungscoëfficient bei 10°	bei 30°	bei 50°	Chemische Formel
Methylalkohol	39	32	24	CH_4O
Aethylalkohol	84	57	40	C_2H_6O
Propylalkohol	172	102	65	C_3H_8O
Isopropylalkohol	155	93	56	C_3H_8O
Butylalkohol	212	121	77	$C_4H_{10}O$
Isobutylalkohol	294	147	86	$C_4H_{10}O$
Isoamylalkohol	366	190	112	$C_5H_{12}O$
Allylalkohol	116	72	47	C_3H_6O

Nur der Isopropylalkohol fällt etwas aus der Reihe. Aehnlich verhalten sich die Fettsäuren — wobei freilich die Ameisensäure einen sehr viel grösseren Reibungscoëfficienten hat, als ihr ihrer Stellung in der Reihe nach zukommen sollte — und mehrere andere Reihen, wie die Aether und Fettsäureester, die Aldehyde und Ketone u. s. f. Herr Grätz [2]) hat auch versucht, für die in seiner Formel vertretene Constante A Gesetzmässigkeiten nachzuweisen, für je eine in die Säure eintretende CH_2-Gruppe soll die Constante A bei allen Estern um den gleichen Betrag zunehmen. Doch schwanken die Zahlen so stark, dass diesem Gesetz wenig Bedeutung beizumessen ist.

Zahlreich sind die Untersuchungen über den Einfluss gelöster Stoffe auf die Reibung der Flüssigkeiten. Man würde geneigt sein anzunehmen, dass die Reibung wächst mit zunehmender Menge des gelösten Stoffes. Das ist auch vielfach der Fall. So für Salz in Wasser; nimmt die gelöste Salzmenge von 8 bis 23 g in 100 g Wasser zu, so steigt der Reibungscoëfficient z. B. bei 10° von 82 auf 128 (100 gleich dem Coëfficienten des Wassers bei 0° C.); ähnlich, wenn der gelöste Stoff Lithium-, Baryum-, Strontium- oder Calciumchlorid ist, und in sehr vielen anderen Fällen. In manchen Fällen scheint die Zunahme des Reibungscoëfficienten der des gelösten Stoffes parallel zu gehen, so bei Lösung von $MnCl_2$ in Wasser, in anderen Fällen nimmt der Coëfficient rascher zu als die Concentration (NaCl-, $CaCl_2$-Lösung), wiederum in anderen langsamer (LiCl-, $SnCl_2$-, $NiCl_2$- u. s. f. Lösung). Gleiches gilt für die Lösung von anderen Halogenen, von Nitraten, Sulfaten, Chromaten u. s. f. In einigen Fällen nimmt die Reibung mit wachsender Concentration ab, so für Ammoniumchlorid- oder Bromid-

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 22, S. 518 ff.
[2]) Wiedemann's Annalen, Bd. 34, S. 38.

lösung, in anderen nimmt sie erst ab, dann wieder zu, so bei Kaliumjodid. Kurz, allgemeine Gesetze sind nicht anzugeben, in der Regel wächst die Reibung mit der Concentration und zwar langsamer als diese.

Allem Anschein nach ist die Reibung eine viel complicirtere Erscheinung, als die Theorie anzunehmen gezwungen ist. Es ist vorhin hervorgehoben worden, dass die Flüssigkeitsreibung namentlich auch durch die Anziehung der Theilchen auf einander verursacht sein soll, und diesen Theil der Reibung haben wir mit ϱ_a bezeichnet. Innerhalb einer in verschiedenen Schichten mit verschiedener Geschwindigkeit sich bewegenden Flüssigkeit scheiden wir ein Theilchen von der Masse $m = \mu d\tau$ aus, das sich mit der Geschwindigkeit u bewegt und zerlegen die Flüssigkeit, die wir der Einfachheit halber als in parallelen Schichten nach überall gleicher horizontaler Richtung sich bewegend annehmen, in Schichten parallel dieser Bewegung. Eine solche Horizontalschicht A von der Dicke dx befinde sich im Abstande x von der Schicht, der das hervorgehobene Theilchen angehört. Wir legen durch dieses Theilchen eine Verticalebene senkrecht zur Bewegungsrichtung. Diese zerschneidet die Schicht A in zwei Hälften. In Folge der Bewegung der Schicht vermehrt sich in der Zeiteinheit die Zahl der Molekeln, welche m nach vorwärts ziehen, im Verhältniss von $u' - u$ zu 1, falls u' die Geschwindigkeit dieser Schicht A bedeutet. Zugleich verringert sich die Zahl der Theilchen dieser Schicht, welche m nach rückwärts ziehen im gleichen Betrag. Ziehen wir also nur eine Hälfte der Schicht in Rechnung, so wächst die Anziehung allein in Folge der Geschwindigkeitsdifferenz dieser Schicht gegen die das Theilchen m enthaltende Schicht im Verhältniss von $2(u' - u)$ zu 1, oder wenn wir nur denjenigen Theil dieser Hälfte nehmen, welcher von einer senkrechten Ebene in der Bewegungsrichtung und durch m von der Schicht abgeschnitten wird (dem vierten Theil der ganzen Schicht), im Verhältniss von $4(u' - u)$ zu 1. Von dieser Kraft haben wir die Componente nach der Bewegungsrichtung zu bilden, also sie mit $\frac{\varepsilon'}{r}$ zu multipliciren, falls ε' den Abstand des Theilchens m von einer zur Bewegungsrichtung senkrechten, die Schicht senkrecht schneidenden Ebene und r die Entfernung des Theilchens m von einem in dieser Ebene befindlichen Theilchen der Schicht angiebt. Hiernach wird die ganze durch die Bewegung hervorgerufene Kraft in Richtung der Bewegung selbst

$$\mathfrak{R}' = 4 m \mu \int_x^{x_1} (u' - u)\, dx' \int_0^{y_1} dy' \int_0^{z_1} d\varepsilon' \frac{\varepsilon'}{r} f(r),$$

worin noch bedeuten μ die Masse der Theilchen in der Volumeneinheit, y eine Erstreckung senkrecht zur Bewegungsrichtung und senkrecht zu x.

Die Grenzen x, x_1 sind bestimmt durch die Erstreckung der Flüssigkeit nach oben und nach unten, die Grenze y_1 durch die Erstreckung nach rechts oder links, die z_1 durch die Erstreckung nach vorn oder hinten. $f(r)$ ist die Kraft, mit der zwei Theilchen überhaupt sich anziehen. Angesichts der bekannten Annahmen über diese letztere Kraft können wir, falls δ die Wirkungsweite bedeutet, auch $x_1 = \delta - x$, $y_1 = +\infty$, $z_1 = +\infty$ setzen. Also

$$\mathfrak{R}' = 4 m \mu \int_x^{\delta - x} (u' - u)\, dx' \int_0^{+\infty} dy' \int_0^{+\infty} dz' \frac{z'}{r} f(r).$$

Nun haben wir noch m durch $\mu\, d\tau = \mu\, dx\, dy\, dz$ zu ersetzen und nach x von δ bis 0, nach y und z von 0 bis ∞ zu integriren und erhalten für die Kraftwirkung zweier Flüssigkeitsschichten

$$28_1) \quad \mathfrak{R} = 4\mu^2 \int_{-\delta}^{0} dx \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dz \int_x^{\delta - x} (u' - u)\, dx' \int_0^{\infty} dy' \int_0^{\infty} dz' \frac{z'}{r} f(r).$$

u' ist abhängig allein von x', u allein von x. Da jedoch δ sehr klein ist, können wir für u' und für u Mittelwerthe einsetzen, und so bleibt

$$28_2) \quad \mathfrak{R} = 4\mu^2 (u' - u) \int_{-\delta}^{0} dx \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dz \int_x^{\delta - x} dx' \int_0^{\infty} dy' \int_0^{\infty} dz' \frac{z'}{r} f(r).$$

Hiernach wäre der Theil ϱ_a des Reibungscoëfficienten, der von den Anziehungswirkungen abhängt, da wir $u' - u = \frac{du}{dx} \delta'$ setzen können, woselbst δ' eine Grösse von der Ordnung des Wirkungsradius ist

$$29) \qquad \varrho_a = 4\mu^2 \delta' \int_{-\delta}^{0} dx \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dz \int_x^{\delta - x} dx' \int_0^{\infty} dy' \int_0^{\infty} dz' \frac{z'}{r} f(r).$$

Statt der Grenzen ∞ können wir auch die δ einsetzen, und demnach ist der Factor von δ' eine Grösse der nämlichen Ordnung wie der erste Capillaritätscoëfficient K, und ϱ_a selbst eine Grösse von der Ordnung des zweiten Capillaritätscoëfficienten H. Auch darin stimmt der Reibungscoëfficient ϱ_a mit dem Capillaritätscoëfficienten überein, dass er mit wachsender Temperatur abnimmt, das Gesetz der Abnahme scheint jedoch in beiden Fällen verschieden zu sein, oder man muss annehmen, dass K sehr viel rascher mit wachsender Temperatur fällt wie H und ϱ_a hat mehr den Charakter der Grösse K als den der Grösse H. Mehr jedoch lässt sich nicht schliessen, da die Grösse K und ihr Verhalten ganz unbekannt ist. Es darf daher auch nicht verwundern,

dass die Folge der Reibungscoëfficienten für verschiedene Flüssigkeiten nicht mit der der gewöhnlichen Capillaritätsconstanten übereinstimmt, zumal ausserdem auch nicht der Theil ϱ_a der Reibung für sich allein zu ermitteln ist, sondern in Verbindung mit mehreren anderen Theilen.

Von Poisson[1]) rührt eine eigenartige Betrachtung der inneren Reibung der Flüssigkeiten her. Demnach sollen sich Flüssigkeiten einer raschen Folge von Stössen gegenüber wie starre elastische Substanzen verhalten. Wird ferner einer Flüssigkeit irgend eine Deformation ertheilt, so passt sie sich dieser nicht sofort an, sondern bedarf dazu einer gewissen Zeit, der „Relaxationsdauer" (Bd. I, S. 303). Innerhalb dieser Zeit variirt der Druck ständig und verhält sich der Poisson'schen Annahme zu Folge ganz so wie der Druck in starren elastischen Substanzen. Nach Ablauf derselben ist der Druck der gewöhnliche hydrostatische und überall und nach allen Richtungen gleich, während er vorher sowohl an verschiedenen Stellen wie an derselben Stelle nach verschiedenen Richtungen verschieden war. L. Natanson hat diese Ansicht mathematisch formulirt und weiter behandelt[2]). Es seien ξ, η, ζ die elastischen Verschiebungen eines Theilchens bei x, y, z während der Ausgleichung der Drucke. In den bekannten Kirchhoff'schen Bezeichnungen setzen wir

$$x_x = \frac{\partial \xi}{\partial x} \qquad x_y = y_x = \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x}$$

$$y_y = \frac{\partial \eta}{\partial y} \qquad y_z = z_y = \frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial y}$$

$$z_z = \frac{\partial \zeta}{\partial z} \qquad z_x = x_z = \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial z}.$$

Ferner seien die Geschwindigkeitscomponenten

$$\frac{d\xi}{dt} = u, \quad \frac{d\eta}{dt} = v, \quad \frac{d\zeta}{dt} = w$$

und die räumliche Dilatation Δ

$$\Delta = x_x + y_y + z_z,$$

während

$$\frac{d\mu}{dt} = -\mu\sigma$$

ist.

Wir haben nun zu Folge der Theorie der Elasticität starrer Substanzen

[1]) Mémoire sur les équations de l'Equilibre et du Mouvement des Corps solides élastiques et des Fluides lu à l'Académie des Sciences le 12 Oct. 1829. Journal de l'Ecole Polytechnique 1831.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 38, 1901, S. 690 ff.

30)
$$\left\{\begin{aligned} X_x &= -2n x_x - \left(k - \frac{2}{3}n\right)\Delta, \\ Y_y &= -2n y_y - \left(k - \frac{2}{3}n\right)\Delta, \\ Z_z &= -2n z_z - \left(k - \frac{2}{3}n\right)\Delta, \\ X_y &= Y_x = -n x_y = -n y_x, \\ Y_z &= Z_y = -n y_z = -n z_y, \\ Z_x &= X_z = -n z_x = -n x_z, \end{aligned}\right.$$

k, n sind die Constanten der Elasticität.

Nun erfahren während der Relaxationsdauer die Druckcomponenten fortdauernd Veränderungen, bis zuletzt $X_x = Y_y = Z_z = p$; $X_y = Y_z = Z_x = 0$ wird. Diese Veränderungen rühren zu einem Theil davon her, dass eben die x_x u. s. f. variiren, zum anderen Theil, weil jede dieser Variationen nun ihrerseits in Folge der Relaxation noch Zeit braucht, sich auszubilden. Den ersten Theil der Veränderungen erhalten wir einfach durch Differentiiren der obigen Gleichungen nach der Zeit, für den zweiten Theil bleibt gegenwärtig nichts übrig, als eine Hypothese zu machen. Wie Maxwell in der Gastheorie, nimmt Natanson an, dass in diesem zweiten Theile die Aenderung einer Componente ihr selbst proportional ist, der Factor soll das Reciproke der Relaxationsdauer T sein. Hiernach hätten wir für die ganze Aenderung

31)
$$\left\{\begin{aligned} \frac{d(X_x)}{dt} &= -2n\frac{\partial u}{\partial x} - \left(k - \frac{2}{3}n\right)\sigma - \frac{X_x - p}{T}, \\ \frac{d(Y_y)}{dt} &= -2n\frac{\partial v}{\partial y} - \left(k - \frac{2}{3}n\right)\sigma - \frac{Y_y - p}{T}, \\ \frac{d(Z_z)}{dt} &= -2n\frac{\partial w}{\partial z} - \left(k - \frac{2}{2}n\right)\sigma - \frac{Z_z - p}{T}, \\ \frac{dX_y}{dt} &= \frac{dY_x}{dt} = -n\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) - \frac{X_y}{T}, \\ \frac{dY_z}{dt} &= \frac{dZ_y}{dt} = -n\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) - \frac{Y_z}{T}, \\ \frac{dZ_x}{dt} &= \frac{dX_z}{dt} = -n\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) - \frac{Z_x}{T}. \end{aligned}\right.$$

Wir nehmen nun an, dass trotz aller Aenderungen gleichwohl in jedem Moment p mit der Dichte und der Temperatur durch eine Gleichung verbunden ist, dass also stets eine Zustandsgleichung besteht, alsdann ist

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial \mu}\frac{d\mu}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{d\vartheta}{dt}.$$

ϑ betrachtet Natanson als durch die Veränderungen nicht beeinflusst, wohl aber μ. Wie wenig wahrscheinlich eine solche Annahme gerade bei Flüssigkeiten ist, braucht kaum hervorgehoben zu werden und hat auch Natanson nicht verkannt. Man hat dann aber

$$32) \qquad \frac{dp}{dt} = \frac{d\mu}{dt}\frac{\partial p}{\partial \mu} = -\mu\sigma\frac{\partial p}{\partial \mu} = -h\sigma,$$

falls

$$33) \qquad h = \mu\frac{\partial p}{\partial \mu}$$

gesetzt wird. Demnach wäre $\frac{dp}{dt} = 0$ für $\sigma = 0$, und das würde eben bedeuten, dass der hydrostatische Druck nur in Folge von Dichteänderungen variiren soll. Diesen Werth von $\frac{dp}{dt}$ führen wir in die obigen Gleichungen ein und erhalten so beispielsweise

$$34) \qquad \frac{d(X_x - p)}{dt} = -2n\frac{\partial u}{\partial x} - \left(k - h - \frac{2}{3}n\right)\sigma - \frac{X_x - p}{T}.$$

Da es sich nun immerhin um sehr kleine Aenderungen handelt, können wir in der Entwickelung von

$$\frac{d(X_x - p)}{dt} = \frac{\partial(X_x - p)}{\partial t} + u\frac{\partial(X_x - p)}{\partial x} + v\frac{\partial(X_x - p)}{\partial y} + w\frac{\partial(X_x - p)}{\partial z}$$

die letzten drei Glieder als Producte je zweier kleiner Grössen fortlassen, also die totalen Differentiale mit partiellen vertauschen. So bekommen wir

$$35) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial(X_x - p)}{\partial t} + \dfrac{X_x - p}{T} = -2n\dfrac{\partial u}{\partial x} - \left(k - h - \dfrac{2}{3}n\right)\sigma, \\ \dfrac{\partial(Y_y - p)}{\partial t} + \dfrac{Y_y - p}{T} = -2n\dfrac{\partial v}{\partial y} - \left(k - h - \dfrac{2}{3}n\right)\sigma \\ \dfrac{\partial(Z_z - p)}{\partial t} + \dfrac{Z_z - p}{T} = -2n\dfrac{\partial w}{\partial z} - \left(k - h - \dfrac{2}{3}n\right)\sigma, \\ \dfrac{\partial X_y}{\partial t} + \dfrac{X_y}{T} = -n\left(\dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x}\right), \\ \dfrac{\partial Y_z}{\partial t} + \dfrac{Y_z}{T} = -n\left(\dfrac{\partial v}{\partial z} + \dfrac{\partial w}{\partial y}\right), \\ \dfrac{\partial Z_x}{\partial t} + \dfrac{Z_x}{T} = -n\left(\dfrac{\partial w}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial z}\right). \end{cases}$$

Indem man jetzt mit C_{xx}, C_{yy}, C_{zz}, C_{xy}, C_{yz}, C_{zx} sechs Functionen von x, y, z bezeichnet, die also von t nicht abhängen, erhält man durch Integration

$$36)\quad \begin{cases} X_x = p + C_{xx} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} \left[2nT \frac{\partial u}{\partial x} + T\left(k - h - \frac{2}{3}n\right)\sigma \right] \frac{dt}{T}, \\ Y_y = p + C_{yy} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} \left[2nT \frac{\partial v}{\partial y} + T\left(k - h - \frac{2}{3}n\right)\sigma \right] \frac{dt}{T}, \\ Z_z = p + C_{zz} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} \left[2nT \frac{\partial w}{\partial z} + T\left(k - h - \frac{2}{3}n\right)\sigma \right] \frac{dt}{T}, \\ X_y = C_{xy} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} nT \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) \frac{dt}{T}, \\ Y_z = C_{yz} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} nT \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) \frac{dt}{T}, \\ Z_x = C_{zx} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} nT \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) \frac{dt}{T} \end{cases}$$

als Gleichungen für die Druckcomponenten in einer sich bewegenden Flüssigkeit. Hält man diese Gleichungen mit den in der gewöhnlichen Theorie gegebenen zusammen (Bd. I, S. 252, Gleichungen 4), so unterscheiden sie sich von ihnen erstens durch das Glied $C_{xx} e^{-\frac{t}{T}}$ u. s. f., welches in jenen Gleichungen fehlt und nur fortfällt, wenn $T = 0$ ist, die Anpassung an die Deformation momentan geschieht. Ferner treten auch nicht mehr die relativen Geschwindigkeiten auf, sondern Integrale derselben und der Function $e^{\frac{t}{T}}$. Endlich sind die Reibungscoëfficienten

$$37)\qquad \varrho = nT, \quad \varrho' = -\frac{1}{2}\left(k - h - \frac{2}{3}n\right) T$$

proportional der Relaxationsdauer, wie in der Maxwell'schen Theorie der Reibung der Gase (Bd. I, S. 303, XVI und 313). Letzteres betrachtet Natanson anscheinend als eine werthvolle Bestätigung seiner Theorie; dass es nicht zutrifft, sieht der Leser sofort, da der Factor T nur gewonnen ist, indem man dt durch T dividirt hat. Ist, wie für Gase oft angenommen wird, $\varrho' = \frac{2}{3}\varrho$, so wäre $k = h$, also eine der Elasticitätsconstanten, bestimmt durch

$$k = \mu \frac{\partial p}{\partial \mu},$$

eine sehr merkwürdige Beziehung. Aber hierüber habe ich im ersten Bande an verschiedenen Stellen eingehend gehandelt und darf darauf verweisen.

Weiter hat Natanson seine Theorie noch nicht gefördert, er meint sie auf die wirkliche Bewegung der Flüssigkeiten anwenden zu können. Ich habe sie jetzt schon wegen des hohen Interesses, das sie beanspruchen darf, mittheilen zu sollen geglaubt. Der Standpunkt, den ich im Abschnitt 40 des ersten Bandes dieses Buches vertreten habe und wonach explicite Gleichungen für die Druckkräfte als solche überhaupt nicht existiren, sondern nur simultane Differentialgleichungen für Druckkräfte und Bewegung, wird durch diese Theorie nicht berührt.

Ausserdem muss hervorgehoben werden, dass die mit den C_{xx} u. s. f. multiplicirten Theile in den Gleichungen für die Druckkräfte mir unzulässig scheinen. Da sie von der Bewegung nicht abhängen, würden sie stets vorhanden sein auch im Gleichgewichtszustand, und das würde bedeuten, dass der Druck in einer Flüssigkeit überhaupt nicht constant ist, weder nach der Zeit, noch nach dem Ort, was mindestens das erstere, wohl unzulässig ist.

Wir kommen nun zu dem zweiten der in unseren allgemeinen Gleichungen enthaltenen Coëfficienten, dem der Wärmeleitung. Nach Gleichung 5) auf Seite 73 ist der entscheidende Coëfficient

38) $$a = \frac{\bar{k}}{\mu c_v},$$

welcher auch die Wärmeleitungsfähigkeit heisst, während wir k den Leitungscoëfficienten nennen. Es hat wohl zuerst Fr. Weber [1]) die Behauptung aufgestellt, dass diese Grösse von Flüssigkeit zu Flüssigkeit sich nur wenig ändert. Seine eigenen Versuche und die anderer Forscher scheinen diese Behauptung zu bestätigen. So haben wir nach Grätz [2]) folgende Zusammenstellung:

Substanz	μ	c	$\bar{k}$	a
$KClO_3$-Lösung	1,026	0,98	0,0695	0,0692
NaCl-Lösung	1,153	0,82	0,0671	0,0714
Glycerin	1,210	0,605	0,0382	0,0523
Alkohol	0,820	0,602	0,0327	0,0661
Aether	0,729	0,53	0,0227	0,0575
Petroleum	0,790	0,5	0,0213	0,0534
Terpentinöl	0,869	0,43	0,0195	0,0506
Schwefelkohlenstoff . . .	1,273	0,237	0,0160	0,0529

[1]) Wiedemann's Ann., Bd. 10. — [2]) Wiedemann's Ann., Bd. 25.

Die Zahlen für a sind in der That viel weniger veränderlich als diejenigen für $\bar{k}$. Sie nehmen aber im Allgemeinen zugleich mit $\bar{k}$ ab. Diese Abnahme bestätigt sich auch, wenn man die Flüssigkeiten Wasser, Kupfer- und Zinkvitriollösungen, Olivenöl, Chloroform, Citronenöl und andere hinzunimmt. Doch scheint es auch Ausnahmen von der Regel zu geben. So ist für Benzin das $\bar{k}$ nur ein Viertel von dem für Wasser, dagegen das a genau so gross wie für Wasser.

E. von Aubel [1]) macht auf folgende Bedeutung der Grösse a aufmerksam. Lässt man Wärme zwei gleich dicke, allseitig unendlich ausgedehnte Wände verschiedener Substanz quer durchziehen, so stehen die Zeiten, innerhalb deren die Wärmebewegung in einen stationären Zustand gelangt, im umgekehrten Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeiten, also haben wir

39) $$t : t' = a' : a,$$

woselbst t, t' diese Zeiten und a, a' diese Leitungsfähigkeiten bedeuten.

Später hat Fr. Weber nicht bloss die Grösse a, sondern auch diese multiplicirt mit der dritten Wurzel aus dem Molekularvolumen als für Flüssigkeiten ähnlicher chemischer Constitution gleich und auch für Flüssigkeiten unähnliche solcher Constitution als nicht wesentlich verschieden angesehen. Das Molekularvolumen ist dabei so berechnet, als ob die Flüssigkeit dasselbe Molekulargewicht hätte wie ihr Dampf. Demnach handelt es sich um die Grösse

40) $$b = a \sqrt[3]{\frac{m}{\mu}}.$$

Bei Substanzen, welche im Flüssigkeitszustande ein anderes Molekulargewicht haben als im Dampfzustande, fehlt dieser Grösse $\sqrt[3]{\frac{m}{\mu}}$ ihre physikalische Bedeutung, sonst kann sie als mittlerer Abstand der Molekeln definirt werden.

Nach Gleichung 31) haben wir auch

41) $$t : t' = \sqrt[3]{\frac{m}{\mu}} : \sqrt[3]{\frac{m'}{\mu'}}.$$

Die Zeiten zur Herstellung des stationären Zustandes in dem oben bezeichneten Fall wachsen hiernach wie die mittleren Abstände der Molekeln, was ganz verständlich scheint, wenn die Wärmebewegung von Molekel zu Molekel vor sich geht.

Für so verschiedene Substanzen wie Wasser, Anilin, Glycerin, Aether ergeben sich für b Werthe, die nur zwischen 0,00354 und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 28, S. 236.

0,00370 schwanken. Bemerkenswerth ist dabei, dass eben auch Wasser sich in die Reihe fügt, wiewohl für dieses das Molekulargewicht innerhalb der in Frage kommenden Temperaturen (0 bis 20°) wohl mehr als dreimal so gross sein dürfte als im Dampfzustande und hiernach b zu 0,005 zu schätzen sein würde, statt in Uebereinstimmung mit dem Werth für andere Substanzen zu 0,00354. Für andere Stoffe haben sich folgende Mittelwerthe ergeben (in 0,00001)

Alkohole	Fette Säuren	Ester	Chloride	Bromide	Jodide
347	348	363	357	340	313

Kohlenwasserstoffe	Sulfide
388	442

unter den Sulfiden so verschiedene Körper wie Schwefelsäure (0,00451) und Senföl (0,00440). Eine vollständige Uebereinstimmung findet also zwar nicht statt, aber da das Zahlenmaterial sehr unsicher ist, mag es möglich sein, dass manche Abweichung verschwinden würde, wenn für die einzelnen Daten richtigere Angaben benutzt werden könnten.

Wenn eine Grösse für verschiedene Substanzen gleichen Werth hat, sind wir geneigt, sie vom Zustande der Substanzen für unabhängig zu halten und demgemäss ihr denselben unveränderlichen Werth auch für alle Zustände einer und derselben Substanz zuzuschreiben. Also sollte eigentlich die Grösse b oder a vom Aggregatzustande unabhängig sein. Eine sichere Prüfung ist nicht möglich, weil die zusammenhängenden Grössen für keine Substanz in allen Aggregatzuständen bekannt ist. Doch sprechen manche Angaben gegen diese Annahme. So ist nach H. F. Weber's Versuchen für Thymol im flüssigen Zustande $\bar{k} = 0{,}00313$ und im festen $\bar{k} = 0{,}00359$, und ferner soll sein [1])

$$\text{für festes Thymol} \quad \begin{cases} c = 0{,}331\,(1 + 0{,}00302\,t) \\ \dfrac{1}{\mu} = \dfrac{0{,}9631}{1 - (0{,}002456 + 2t)t} \end{cases},$$

$$\text{für flüssiges Thymol} \quad \begin{cases} c = 0{,}447\,(1 + 0{,}00283\,t) \\ \mu = \dfrac{1{,}00113}{1 - (0{,}0007600 + 2t)t} \end{cases}$$

und man erhält

Thymol, fest . . . . . $a = 0{,}00107$

„ flüssig . . . . . $a = 0{,}000691$

also in den beiden Zuständen sehr erheblich verschiedene Werthe. von Aubel theilt noch für Aethylalkohol die Angaben mit [2])

---

[1]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 309.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 28, S. 339.

t ° C.	k	c	μ	a	b
25	0,00 043	0,6077	0,7852	0,000 901	0,00 350
45	0,00 038	0,6199	0,7681	0,000 747	0,00 292

Auch hiernach wären die Grössen a und b veränderlich und würden mit wachsender Temperatur abnehmen, was auch für Wasser der Fall sein soll.

Wir sahen früher, dass a ebenfalls für alle untersuchten Substanzen fast denselben Betrag besass, also würden wir auch der Grösse $\sqrt[3]{\frac{m}{\mu}}$ für diese Substanzen den gleichen Werth zuschreiben. Der mittlere Abstand der Molekeln wäre hiernach für alle diese Flüssigkeiten von derselben Grösse. Fr. Weber zieht hieraus den weiteren Schluss, dass bei allen diesen Substanzen das Molekulargewicht im Flüssigkeitszustande im gleichen Verhältniss zu dem im dampfförmigen Zustande steht. Das dürfte aber kaum mit den auf Seite 54 behandelten Ergebnissen zu vereinigen sein. Auch ist das Molekulargewicht einer Flüssigkeit abhängig von der Temperatur, da es ja in das Molekulargewicht des Dampfes übergeht. Indessen haben wir für die Grössen a und b Beobachtungen überhaupt nur in einem sehr beschränkten Temperaturabschnitt. Dazu kommt noch, dass in der Grösse a der Nenner c die specifische Wärme bei constantem Volumen der Flüssigkeit ist. Diese nun kennen wir nur für wenige Flüssigkeiten, und wenn man sie auch für manche Flüssigkeiten, wenigstens bei gewissen Temperaturen, der specifischen Wärme bei constantem Druck gleich setzen darf, so gilt dieses doch gewiss nicht für alle Flüssigkeiten und bei allen Temperaturen.

Der Leitungscoëfficient $\bar{k}$ ist von der Temperatur abhängig. Nach vielen Beobachtungen soll er mit wachsender Temperatur zunehmen. Das soll nach Grätz bei Glycerin, Terpentinöl und Petroleum der Fall sein. Doch giebt Lees [1]) umgekehrt an, dass eine Abnahme stattfinden soll. Setzt man

$$\bar{k} = \bar{k}_0(1 + \lambda t),$$

so ist

Flüssigkeit	λ	
	nach Grätz	nach Lees
Wasser	—	— 0,0055
Glycerin	+ 0,012	— 0,0044
Methylalkohol	—	— 0,0031
Aethylalkohol	—	— 0,0058
Terpentinöl	+ 0,0067	—
Petroleum	+ 0,011	—

Aus der Zusammenstellung erhellt, dass irgend ein sicherer Schluss nicht gezogen werden kann; die Zahl der Beobachtungen ist zu dürftig, auch ist das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Beobachtungen ausgeführt sind, wie bemerkt, zu eng. Erwarten sollte man, wenn die Wärmeleitung auch bei den Flüssigkeiten durch Uebertragung lebendiger Kraft der Molekularbewegung geschehen soll, dass der Leitungscoëfficient bei ihnen wie bei den Gasen mit wachsender Temperatur zunimmt, und er sollte so lange zunehmen, bis die Flüssigkeit im kritischen Zustande in das zugehörige Gas übergeht, und dort sollte er den Betrag für dieses Gas annehmen. Das wäre nach Lees' Angaben ausgeschlossen. Ebenso nach Barget für Quecksilber. Nach H. F. Weber freilich soll für Quecksilber λ positiv sein. Jedenfalls aber ist die Leitfähigkeit des Quecksilberdampfes (freilich in weiter Entfernung von der kritischen Temperatur, bei etwa 200°) erheblich kleiner als die des flüssigen Quecksilbers (bei 0°). Hiernach bleibt kaum etwas Anderes übrig als anzunehmen, dass bei Flüssigkeiten die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur doch viel verwickelter ist, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, indem diese Leitung nicht bloss von den Bewegungen der Molekeln, sondern auch von deren Zustand abhängt, also sich beispielsweise auch ändert, wenn die Molekeln sich dissociiren oder associiren.

Wiederum besteht jedoch anscheinend Uebereinstimmung mit dem Verhalten bei Gasen darin, dass der Leitungscoëfficient wenigstens in Gruppen chemisch homologer Flüssigkeiten mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt (Bd. I, S. 358). de Heen findet, dass das Quadrat des Leitungscoëfficienten ungefähr so fällt, wie der reciproke Werth des Molekulargewichts in der betreffenden Reihe [1]). Im Allgemeinen jedoch scheint die Abnahme nicht so rasch vor sich zu gehen, wie die des Reciproken des Molekulargewichts. So ist bei:

	Methylalkohol	Aethylalkohol	Amylalkohol
$\frac{1}{k^2}$	= 1,000	1,281	2,173
m	= 1,000	1,437	2,750

	Methylacetat	Aethylacetat	Methylvalerat	Amylacetat
$\frac{1}{k^2}$	= 1,000	1,216	1,565	1,687
m	= 1,000	1,180	1,556	1,744

	Aethylvalerat	Amylvalerat
$\frac{1}{k^2}$	= 1,618	1,816
m	= 1,744	2,280

[1]) l. c., S. 241 f.

welche die von de Heen gefundene Beziehung ganz gut bestätigen und abermals dafür sprechen, dass der Vorgang der Leitung bei Flüssigkeiten dem bei Gasen ähnlich ist.

Zieht man die frühere Relation $a = const$ in Betracht, so würde aus Obigem folgen, dass die auf Volumeneinheit bezogene specifische Wärme bei constantem Volumen in chemisch homologen Reihen ungefähr so variirt, wie das Reciproke der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht, was später zu besprechen ist.

Der bei den Gasen stattfindende Zusammenhang zwischen Reibung und Wärmeleitung (Bd. I, S. 252 ff.) darf bei den Flüssigkeiten in hinreichendem Abstand von der kritischen Temperatur nicht erwartet werden, weil, wie hervorgehoben, der Reibungsvorgang bei den Flüssigkeiten nur zu einem Theil mit demjenigen bei den Gasen übereinstimmt. In der That sprechen viele Beobachtungen für die fast vollständige Unabhängigkeit der Wärmeleitung von der Reibung. Hierauf hat schon Grätz aufmerksam gemacht[1]). Bestände die für Gase gültige Gleichung $\overline{k} = 1{,}6027\, c_v \varrho$, so müsste bei Flüssigkeiten, für welche die Grösse $\frac{\overline{k}}{\mu c_v}$ fast constant ist, auch die Grösse $\frac{\varrho}{\mu}$ fast constant, das heisst, die Reibung müsste proportional der Dichte sein. Das ist aber keineswegs der Fall. Wachsmut[2]) hat einen noch schlagenderen Beweis für die Unabhängigkeit der Wärmeleitung von der Reibung gegeben. Er setzte Wasser und andere Flüssigkeiten gegen 1 Procent und mehr Gelatine zu, wodurch sie erstarrten, und fand gleichwohl die Wärmeleitung nur sehr wenig verändert, während durch das Erstarren die innere Reibung ausserordentlich anwachsen musste.

Zuletzt habe ich noch einige Bemerkungen über die Berechnung der Wärmeleitung aus den betreffenden Beobachtungen zu machen. Man hat für diese Beobachtungen zwei Methoden, in der einen Methode betrachtet man die Wärmeverbreitung, indem man jede Bewegung innerhalb der Flüssigkeit (Strömungen) möglichst ausschliesst, in der anderen verbindet man umgekehrt die Wärmeverbreitung mit einer bekannten Bewegung der Flüssigkeit. Ueber die Berechnung aus Beobachtungen nach der ersteren Methode ist nicht viel zu sagen; vermag man alle Bewegungen wirklich auszuschliessen, und das scheint insbesondere in der Versuchsordnung nach Fr. Weber der Fall zu sein, worüber auf die Lehrbücher der beschreibenden Physik hingewiesen wird, so genügt die Anwendung der Fourier'schen Gleichungen. Bei der Berechnung nach der zweiten Methode genügen aber diese Gleichungen nicht, vielmehr muss man streng genommen von den Gleichungen auf Seite 72 und besser noch von denen auf Seite 252 ff. des

[1]) Wiedemann's Ann., Bd. 25, S. 353.
[2]) Wiedemann's Ann., Bd. 48, S. 173 ff.

ersten Bandes Gebrauch machen, denn Wärmeverbreitung und Bewegung beeinflussen sich. Das ist, soviel ich weiss, bisher noch nicht geschehen. Betrachten wir nach Grätz die Verbreitung der Wärme in einer durch eine horizontale Röhre strömenden Flüssigkeit, wenn diese an der Eintrittsstelle die Temperatur ϑ_1 hat und während der Bewegung dadurch sich abkühlt, dass die Röhre auf ihrer ganzen Erstreckung auf der Temperatur ϑ_0 gehalten wird, so ist es nicht mehr zulässig, die Bewegung als allein vom Abstand des Theilchens von der Axe abhängig anzusehen, sie muss nothwendig auch der Röhre entlang variiren. Dieses letztere aber wird nicht in Betracht gezogen, und nicht einmal das erstere kommt voll zum Ausdruck. Nun sind allerdings die Schwierigkeiten, welche der Behandlung der vollständigen Gleichungen — zumal auch der Reibungscoëfficient so ausserordentlich stark von der Temperatur abhängt, dass diese Abhängigkeit durchaus nicht unberücksichtigt bleiben darf — entgegenstehen, mit unseren jetzigen Mitteln nicht zu überwinden. Daraus kann aber lediglich der Schluss gezogen werden, dass die zweite Methode zur Ermittelung der Leitungscoëfficienten einstweilen noch nicht verwendbar ist, und dass die vereinfachte Berechnung nach ihren Ergebnissen sich nicht beurtheilen lässt. Die Gleichung 5) auf Seite 73 thut unmittelbar dar, dass man nach Fortlassung der mit ϱ multiplicirten Glieder für $\bar{k}$ zu grosse Zahlen erhält, denn es wird angesetzt

$$\frac{\bar{k}}{\mu c_v} = \frac{\frac{d\vartheta}{dt}}{\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}},$$

während sein sollte

$$\frac{\bar{k}}{\mu c_v} = \frac{\frac{d\vartheta}{dt}}{\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2} + 2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right]}$$

Die im Nenner fortgelassenen Glieder sind sämmtlich positiv, der Nenner ist also zu klein und damit $\bar{k}$ zu gross berechnet. In der That findet auch Grätz, der die zweite Methode ausgebildet und angewendet hat, für $\bar{k}$ immer grössere Zahlen als Fr. Weber, der besonders unter Ausschluss aller Bewegungen experimentirte.

60. Diffusion und Osmose der Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeiten diffundiren in einander in derselben Weise, wie die Gase, ebenso die Gase in Flüssigkeiten. Bereits Fick hat die

Annahme gemacht, dass die Diffusion auch der Flüssigkeiten und der Gase in Flüssigkeiten ein der Wärmebewegung analoger Vorgang ist. Nennen wir also die Masse einer in einer Flüssigkeit diffundirenden Substanz in der Volumeneinheit die Concentration, γ, so gilt für Diffusion nach einer Richtung x die Gleichung

1) $$\frac{d\gamma}{dt} = D\frac{d^2\gamma}{dx^2},$$

und D ist der Diffusionscoëfficient, ganz so wie bei Gasen (Bd. I, S. 342), die Concentration entspricht der Temperatur. Es liegt eine sehr grosse Zahl von Beobachtungen zur Prüfung dieser Theorie vor. Indessen sind diese Beobachtungen sehr schwierig und auch nicht entscheidend, namentlich weil mit der Diffusion in Flüssigkeiten auch Dissociationen und Strömungen verbunden sind.

Für die Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten haben wir eine eingehende Prüfung von Wroblewski[1]). Er liess das Gas durch einen ebenen Querschnitt der Flüssigkeit in diese eintreten und verglich die Zeiten, welche abgemessene gleiche Volumina brauchten, um nach einander durch diesen Querschnitt in die Flüssigkeit zu diffundiren. Die Oberfläche der Flüssigkeit war von diesem Querschnitt so weit entfernt, dass, solange die Beobachtung dauerte, das Gas noch nicht bis zu ihr diffundirt sein sollte. Das Problem stimmt mit dem der Wärmeverbreitung durch einen stets gleich temperirten Querschnitt in einem unendlich ausgedehnten Körper, der ursprünglich die Temperatur 0° hatte und dessen Mantelfläche für Wärme undurchdringlich ist, oder der unendlich dick ist. Sind a_k, u_k irgend welche Grössen, so ist zunächst $\gamma_k = A + a_k e^{-u_k x} e^{u_k^2 Dt}$ eine particuläre Lösung der obigen Gleichung. Man hat aber

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(q+b)^2} dq = \sqrt{\pi},$$

also:

$$e^{b^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(q^2 + 2qb)} dq,$$

somit, wenn $b^2 = u_k^2 Dt$ gesetzt wird:

$$a_k e^{-u_k x} e^{u_k^2 Dt} = \frac{a_k}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} e^{-u_k(x + 2q\sqrt{Dt})} dq.$$

Da die Differentialgleichung linear und homogen ist, genügt ihr auch die Summe solcher Lösungen und weil die a_k und u_k ganz will-

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 2, S. 481 ff.

kürlich sind, stellt die Summe eine willkürliche Function φ von $x + 2q\sqrt{Dt}$ dar, somit ist

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} \varphi(x + 2q\sqrt{Dt})\, dq + A$$

die allgemeine Lösung. Wird nun zur Zeit $t = 0$ die Concentrationsvertheilung in dem Körper bestimmt durch eine Function $f(x)$, so muss, weil $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} dq = 1$ ist, $\varphi(x) + A = f(x)$ sein. Also haben wir überhaupt

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} \left[f(x + 2q\sqrt{Dt}) - A \right] dq$$

oder

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_{-\infty}^{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-q^2} f(x + 2q\sqrt{Dt})\, dq + \int_{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{+\infty} e^{-q^2} f(x + 2q\sqrt{Dt})\, dq \right\} - A.$$

Im ersten Integral ist das Argument von f stets negativ, im zweiten stets positiv. Die Diffusion beginne erst zur Zeit $t = 0$, um diese Zeit sei die Flüssigkeit noch frei von der diffundirenden Substanz. Wir haben dann für $t = 0$, $f(x) = A$, solange $x > 0$ ist, und $f(x) - A = \gamma_1$ für $x = 0$, falls der Querschnitt, durch den das Gas eintritt, bei $x = 0$ liegt und die Dichte des Gases daselbst γ_1 ist. Hiernach müssen wir stets haben $f(x + 2q\sqrt{Dt}) = -\gamma_1$ für $x + 2q\sqrt{Dt} = 0$, $f(x + 2q\sqrt{Dt}) = 0$ für $x + 2q\sqrt{Dt} = 0$, $f(x + 2q\sqrt{Dt}) = +\gamma_1$ für $x + 2q\sqrt{Dt} < 0$, indem $A = -\gamma_1$ gesetzt wird. Wir bekommen hiernach, da im ersten Integral $x + 2q\sqrt{Dt} < 0$, im zweiten $x + 2q\sqrt{Dt} > 0$ ist,

$$\gamma = \frac{\gamma_1}{\sqrt{\pi}} \left(\int_{-\infty}^{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-q^2} dq - \int_{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{+\infty} e^{-q^2} dq \right) + \gamma_1.$$

Differenzirt man diese Grösse nach x, so erhält man die in der Zeit dt zur Zeit t durch den Querschnitt bei x durchgegangene Gasmenge, welche sich hiernach zu

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} dt = \frac{2\gamma_1}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \cdot \frac{dt}{2\sqrt{Dt}}$$

ergiebt, und für $x = 0$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right)_{x=0} dt = \frac{\gamma_1 \, dt}{\sqrt{\pi}\sqrt{Dt}},$$

somit für die Zeit von $t = 0$ bis $t = t$

$$2) \qquad \Gamma = \frac{2\gamma_1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{D}} \sqrt{t}.$$

Die ganze in die Flüssigkeit eintretende Gasmenge soll also proportional der Quadratwurzel aus der Zeit anwachsen. Diese Folgerung aus der Theorie hat Wroblewski geprüft. Er fand sie vollauf bestätigt, wenn Kohlensäure in Olivenöl, Rapsöl, Gelatine (gelöst oder starr), Glycerin diffundirte. Dagegen trat ein Widerspruch gegen die Theorie bei der Diffusion in reinem Wasser auf, indem hier die Zunahme der diffundirenden Gasmenge fast proportional der Zeit selbst, statt ihrer Quadratwurzel geschah. So brauchten in einem Versuch

die	1.	2.	3.	4.	5.	Volumeneinheit
zur Diffusion	$1^m 19^s$	$1^m 40^s$	$1^m 49^s$	$1^m 46^s$	$1^m 51^s$	

die	6.	7.	8.	9.	10.	Volumeneinheit
zur Diffusion	$1^m 53^s$	$1^m 50^s$	$1^m 50^s$	$1^m 54^s$	$1^m 48^s$.	

Als er jedoch das Wasser mehr und mehr mit Kochsalz versetzte, näherte sich die Diffusionsdauer auch mehr und mehr den theoretischen Werthen. Vollständig stimmten sie mit diesen Werthen erst überein, als das Wasser mindestens 10 Proc. wasserfreies Kochsalz aufgelöst enthielt. Es waren dann

für	1	2	3	4	5	Volumeinheiten
von Diffusionsdauer	3,5	12,75	27,25	47,5	74,5	Minuten.

Die Zahlen der zweiten Reihe stehen zu einander nahezu im Verhältniss von $1^2 : 1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 : 5^2$, wie es der Theorie nach sein soll. Wroblewski vermuthet, dass, weil nach seinen sonstigen Versuchen mit Kohlensäure beladenes Wasser dichter ist als reines Wasser, in reinem Wasser die diffundirte Kohlensäure mit dem Wasser immer sofort zu Boden sank, so dass an der Uebergangsstelle immer reines Wasser war, der Uebergang also so geschah, als ob Diffusion überhaupt noch nicht stattgefunden hätte. Wird Kochsalz hinzugefügt, so steigt die Dichte, und die Zahl der mit Kohlensäure beladenen und zu Boden sinkenden Theilchen nimmt ab, bis zuletzt fast gar keine Theilchen mehr niederfallen, und die Erscheinung rein als Diffusionserscheinung auftritt. Es wird jedoch bald eine andere Auflösung gegeben werden. Aehnlich war das Verhältniss, wenn zum Wasser Glycerin zugesetzt wurde. Kann also die Wirkung der Schwerkraft ausgeschlossen werden, so soll hiernach die Diffusion in der That wie die Wärmeverbreitung vor sich gehen.

Auch J. Stefan hat die Fick'sche Theorie in dieser Weise geprüft. Er wendet aber die Gleichung nicht auf den Fall einer unendlichen Flüssigkeitssäule an, sondern einer von der endlichen Länge l. Grenzt das diffundirende Gas an den Querschnitt der Flüssigkeit bei $x = 0$, und stösst diese Flüssigkeit mit dem anderen Ende $x = l$ an Luft, so setzt Stefan voraus, dass, weil Gase in Gase viel rascher diffundiren als in Flüssigkeiten, das Gas, wenn es bis $x = l$ gelangt ist, dort so rasch in die Luft diffundirt, dass seine Dichte bei $x = l$ gleich Null angesetzt werden kann. Alsdann hat man

$$2a) \quad \Gamma = \gamma_1 \frac{Dt}{l} + \gamma_1 \frac{2l}{\pi^2}\left(\frac{\pi^2}{6} - e^{-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}} - \frac{1}{4} e^{-\frac{4\pi^2 Dt}{l^2}} - \cdots\right),$$

woraus für $t = \infty$ folgen würde

$$\Gamma = \gamma_1 \frac{Dt}{l} + \gamma_1 \frac{l}{3},$$

also

$$l\left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{t=\infty} = Const.$$

Nach hinreichend langer Zeit muss hiernach in der Zeiteinheit immer gleich viel vom Gase in die Flüssigkeit treten. Dies hat Stefan für die Diffusion von Kohlensäure in Wasser und Alkohol in der That bestätigt gefunden. Vielleicht ist auch darin der Grund von Wroblewski's oben erwähnten eigenartigen Beobachtungen über die Diffusion von Kohlensäure in Wasser zu suchen. Er hat wahrscheinlich die Beobachtungen mit Bezug auf diese Flüssigkeit zu spät begonnen, als die Kohlensäure schon an die Austrittsstelle aus der Flüssigkeit gelangt war, wo dann nicht mehr die Formel 2), sondern die unter 2a) anzuwenden ist. Dieses scheint mir eine viel wahrscheinlichere Erklärung für die von ihm vermeintlich festgestellte Abweichung von der Theorie, als die von ihm selbst gegebene.

Beilstein ist zu einem für die Theorie ungünstigeren Ergebniss gelangt, welches jedoch späterhin hinreichende Aufklärung erfahren hat. Versuche an Gasen geben nach Stefan's Berechnung ein der Theorie günstiges Resultat.

Eine ganz entsprechende Untersuchung, freilich nicht in einer Flüssigkeit, sondern in einer Gallerte, Agargallerte, in welche eine etwa dreiviertelprocentige Schwefelsäure diffundirte, rührt von Voigtländer her[1]). Hier ist ein Herabsinken etwa schwererer Theilchen ausgeschlossen und sollte sich das Gesetz für die Diffusion genau bestätigt finden. Das ist auch der Fall. Nach der Gleichung 2) soll $\frac{\Gamma}{\sqrt{t}}$ constant sein. In irgend welchen Einheiten findet Voigtländer,

[1]) Ostwald's Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 3, S. 316.

dass diese Grösse bis zu Zeiten, die bis zum fast Sechshundertfachen eines Ausgangsabschnittes steigen, nur zwischen 1,03 und 1,11 schwankt, wobei weder eine Zunahme noch eine Abnahme, überhaupt kein Gang, festzustellen ist.

Die schärfste Prüfung scheint die durch H. F. Weber zu sein. Ein Glascylinder war oben und unten durch eine amalgamirte Zinkplatte geschlossen. Es wurde darin eine Zinkvitriollösung von 0,25 bis 0,35 g Zinkvitriol in 1 ccm gethan und darüber eine schwächere solche Lösung von 0,15 bis 0,20 g in 1 ccm. Die Lösungen füllten den ganzen Cylinder bis zu den Platten, dann wurde die Potentialdifferenz dieser Platten bestimmt, welche mit wachsender Diffusion der Flüssigkeiten in einander abnehmen muss. Die Theorie dieser Versuchsanordnung ist ziemlich complicirt, weil neben der Diffusion auch Elektrolyse hergeht (S. 125). Nach hinreichend langer Zeit soll dieser Theorie zu Folge die elektromotorische Kraft E nach dem Gesetze

3) $$E = Ce^{-\alpha^2 t},$$

wo α eine Constante ist, abnehmen, was schon von selbst ziemlich einleuchtet. C ist eine Constante und Weber findet, dass diese Grösse betrug:

	am 4./5.	5./6.	6./7.	7./8.	8./9.	9./10.	10./11. Tage
$C =$	0,2032	0,2066	0,2045	0,2027	0,2027	0,2049	0,2049.

Die Zahlen der zweiten Reihe sind sich fast gleich und ein Gang ist nicht zu erkennen. Ferner soll nach 3) t proportional sein dem Logarithmus von E, also müssen für gleiche Zeitdifferenzen die Differenzen der Logarithmen der E ebenfalls gleich sein. Auch dieses bewahrheitete sich hinreichend; so betrug die Differenz der Logarithmen in 40 Messungen für Zeitdifferenzen von je $^1/_2$ Stunde

7923, 7902, 7907, 7913, 7890, 7870, 7847, 7851, 7862, 7867 $\times 10^{-5}$.

Die geringe Abnahme der Zahlen schreibt Weber dem Einfluss der Temperatur zu. Indessen ist doch nicht ausser Acht zu lassen, dass die Theorie erst angewendet wird, nachdem der Haupttheil der Diffusion sich schon vollzogen hat, so dass nur noch geringere Concentrationsunterschiede in Frage kommen.

Herr Wiedeburg hat den Versuch gemacht, die Fick'sche Theorie der Diffusion zu verallgemeinern[1]). Bezeichnet dQ die Salzmenge, welche durch einen Querschnitt q in der Zeit dt in Richtung der Diffusion hindurchgeht, so ist diese nach Fick (wie bei der Wärmeverbreitung die Wärmemenge)

4) $$dQ = qD \frac{\partial \gamma}{\partial x} dt.$$

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 41, S. 675 ff.

Wiedeburg macht die allgemeinere Annahme, dass diese Salzmenge nur abhängt von der Concentration benachbarter Schichten, alsdann wäre zunächst

$$dQ = qf(\gamma, \gamma + d\gamma)dt$$

oder

$$\frac{dQ}{dt} = qf(\gamma, \gamma) + q\frac{\partial f}{\partial \gamma}d\gamma + q\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma^2}(d\gamma)^2 + \cdots$$

und weil $f(\gamma, \gamma)$ Null sein muss unter Beschränkung auf das erste Glied:

$$dQ = q\frac{\partial f}{\partial \gamma}d\gamma dt.$$

Stellt man nun $\frac{\partial f}{\partial \gamma}$ in Form einer Potenzreihe dar und behält nur die ersten beiden Glieder, so kann man schliesslich schreiben

$$dQ = qD(1 + k\gamma)\frac{\partial \gamma}{\partial x}dt,$$

was für $k = 0$ die Fick'sche Gleichung giebt, k ist eine neue Constante. Die Theorie läuft also darauf hinaus, die Diffusionskonstante der Fick'schen Gleichung als Function der Concentration anzunehmen und zwar als lineare Function dieser Concentration. Inwieweit das zulässig ist, werden wir bald sehen.

Alle bisher angegebenen Versuchsanordnungen gestatten auch die Grösse D zu ermitteln.

Der Einfluss der Temperatur auf diese Grösse ist nur wenig untersucht. H. F. Weber giebt an, dass der Diffusionscoëfficient der Zinkvitriollösung mit der Temperatur ansteigt, andere Beobachtungen führen für andere Stoffe zu dem gleichen Ergebniss. So die Ermittelungen de Heen's[1]) für die Diffusion von $MgSO_4$, KNO_3, NaCl, Na_2HPbO_4, K_2CO_3 in Wasser zwischen 10° und 60°. Er findet für alle diese Stoffe fast den gleichen Temperaturcoëfficienten.

Wir haben auch eine ziemlich ausgedehnte Reihe von entsprechenden Untersuchungen von Voigtländer für die Diffusion in die schon erwähnte Gallerte (S. 107). Er fand stets eine Zunahme des Diffusionscoëfficienten mit wachsender Temperatur. Nachstehende Tabelle theile ich nach Ostwald mit[2]). Die Einheiten sind Quadratcentimeter und Tag.

---

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, Bd. 1, S. 677 f.
[2]) Lehrb. d. allgem. Chemie, Bd. 1, S. 689.

Substanz	Diffusionscoëfficient in Agargallerte		
	bei 0°	bei 20°	bei 40°
Ameisensäure	0,472	0,867	1,49
Essigsäure	0,318	0,64	1,04
Propionsäure	0,245	0,514	0,882
Buttersäure	0,217	0,443	0,788
Oxalsäure	0,461	0,894	1,47
Weinsäure	0,316	—	0,996
Citronensäure	0,231	—	0,854
Schwefelsäure	0,637	1,21	2,01
Salzsäure	1,07	2,06	—
Salpetersäure	1,10	2,10	—
Kaliumoxyd	1,01	1,75	2,36
Natriumoxyd	0,764	1,26	1,35
Ammoniak	0,661	1,26	—
Lithiumoxyd	0,591	1,13	1,81
Baryumoxyd	0,735	1,33	2,10
Strontiumoxyd	0,685	1,26	2,01
Calciumoxyd	0,735	1,40	2,18
Kaliumchlorid	0,786	1,40	2,18
Natriumchlorid	0,535	1,04	1,71
Ammoniumchlorid	0,682	1,32	2,16
Calciumchlorid	0,394	—	1,40
Magnesiumchlorid	0,402	0,77	1,40
Baryumchlorid	0,525	0,98	1,58
Nickelchlorür	0,454	0,84	1,48
Kobaltchlorür	0,443	0,83	1,33

Die angewandten Lösungen waren stark verdünnte. Die Zunahme der Diffusionscoëfficienten ist, wie man sieht, sehr bedeutend — wie auch in de Heen's Versuchen. Sie geht von 0° bis 40° bis zu mehr als dem zweifachen Betrage der ganzen Grösse. Bei den organischen Säuren scheint die Zunahme nicht im gleichen Verhältniss der Temperatur zu folgen. Die Zunahme wächst rascher als die Temperatur, denn wird D durch eine Formel $D = D_0 (1 + \alpha t)$ dargestellt, so ist α, zwischen 20° und 40° berechnet, immer grösser als zwischen 0° und 20°. Uebrigens bestätigen Voigtländer's Versuche einen von de Heen gezogenen Schluss, dass die Abhängigkeit von der Temperatur wesentlich durch die Flüssigkeit bedingt ist, in welche die Diffusion stattfindet, und dieses ist auch zu erwarten, wenigstens bei Diffusion stark verdünnter Substanzen, die schon, wenn sie dissociirt werden, durch die Verdünnung genügend dissociirt sind,

so dass in der Diffusionsflüssigkeit eine nennenswerthe Dissociation nicht mehr stattfindet.

Sehr eingehend ist der Einfluss der Concentration auf den Diffusionscoëfficienten untersucht. In den Gleichungen der Theorie wird der Coëfficient als von der Concentration unabhängig angenommen, ganz so wie in den Bewegungsgleichungen für die Wärme der entsprechende Wärmeleitungscoëfficient als von der Temperatur unabhängig angesehen wird. Im Allgemeinen scheint der Diffusionscoëfficient mit wachsender Concentration der diffundirenden Substanz zuzunehmen, doch sind auch Fälle bekannt, in denen eine Abnahme festgestellt ist. Eine solche Abnahme fand z. B. H. F. Weber bei der Diffusion von Zinkvitriollösung in Zinkvitriollösung. Sie scheint auch bei der Diffusion von Oxalsäure-Wasserlösung in Wasser stattzufinden, wie aus folgenden Zahlen Scheffer's [1]) erhellt.

$C_2H_2O_4 + nH_2O$.

Temperatur	n	D	Temperatur	n	D
3,5°	315	70,6	10°	720	97,2
4°	297	75,2	13,5°	1247	122
5°	315	76,4	14°	415	109
7,5°	135	82,2	14°	689	117
9,5°	720	93,8			

Die Temperaturen sind verschieden, die Zahlen also mit einander nicht streng vergleichbar, aber die obige Behauptung rechtfertigt sich namentlich an den drei letzten Zahlen; trotz höherer Temperatur sind die Werte für D bei $n = 415$ und 689 kleiner als bei $n = 1247$. Eine spätere Versuchsreihe Scheffer's scheint dieses Verhalten der Oxalsäure zu bestätigen. Aehnlich verhalten sich die Nitrate, so Kaliumnitrat, wofür D von 98,3 bis 106 anwächst, wenn n auf den dreifachen Betrag steigt, Silbernitrat, wo für $n = 12$ das $D = 75{,}2$ und (bei gleicher Temperatur) für $n = 189$ das $D = 104$ sich findet, ferner Natriumnitrat und Bleinitrat. Wie Schwefelsäure sich verhält, ist nicht sicher zu entscheiden. Scheffer giebt folgende Tabelle:

$H_2SO_4 + nH_2O$.

Temperatur	n	D	Temperatur	n	D
7,5°	686	121	8°	84	118
8°	18,8	124	8,5°	84	118
8,5°	125	115	11,3°	77	130
9°	686	132	13°	0,5	150
8°	36	117	13°	35	144

[1]) Chem. Berichte 1882 und 1883.

woraus sich ein bestimmter Schluss nicht ziehen lässt, wenn auch eine Abnahme mit wachsender Concentration hiernach wahrscheinlicher ist als eine Zunahme. Wegen der höheren Temperatur sollte beispielsweise D für $n = 686$ nur etwa 3 Einheiten grösser sein als für $n = 36$, es ist aber um 15 Einheiten grösser, also entspricht der wachsenden Concentration hier eine Abnahme um 12 Einheiten; zwei untersuchte Sulfoverbindungen zeigen bemerkenswerther Weise ebenfalls eine Abnahme des Diffusionscoëfficienten mit wachsender Concentration, so Natiumhyposulfit und Magnesiumsulfat.

Hiernach scheint es in der That Substanzen zu geben, für welche die Diffusion mit wachsender Concentration abnimmt, was eigentlich sehr auffällig ist und einer später anzugebenden Theorie unmittelbar widerspricht.

Bei der grösseren Zahl der untersuchten Substanzen findet eine Zunahme der Diffusion statt, so bei Salpetersäure, Citronensäure, den Chloriden u. s. f. Bei manchen Substanzen bleibt die Diffusion fast constant; hierzu kann Schwefelsäure, Essigsäure, Natriumchlorid, Chlorcalcium und mancher andere Stoff gerechnet werden [1]). Durchschnittlich ist die Abhängigkeit von der Concentration überhaupt nicht sehr erheblich, jedenfalls entspricht sie nicht entfernt der Abhängigkeit von der Temperatur. In den Gleichungen für die Diffusion den Coëfficienten D durch eine Function von γ zu ersetzen, ist verfrüht.

Im Uebrigen hängt die Geschwindigkeit der Diffusion von der diffundirenden Substanz und dem Diffusionsmittel ab. In letzterer Hinsicht ist das merkwürdige Ergebniss hervorzuheben, welches schon Graham fand und welches Voigtländer bestätigte, dass Diffusion und Reibung nicht mit einander zusammenhängen. Wasser, welches durch Zusatz von bis 4 Proc. Gallerte erstarrt war, verhielt sich den diffundirenden Stoffen gegenüber fast unverändert, wie (S. 102) der Wärmeübertragung gegenüber. Das war zu erwarten, wenn die Fick'sche Hypothese von dem Diffusionsverhältniss stichhaltig sein soll.

Manche Stoffe diffundiren rasch, andere sehr langsam, so zum Beispiel Salzsäure in Wasser $2^1/_2$ mal so rasch wie Kochsalz, 7 mal so rasch wie Zucker, 50 mal so rasch wie Eiweiss und gar 100 mal so rasch wie Caramel. Die langsam diffundirenden Substanzen sind die Colloide, die rasch diffundirenden die Krystalloide. Dividirt man die auf normale Lösungen und gleiche Zeit bezogenen diffundirten Salzmengen S durch die Molekulargewichte der diffundirenden Substanzen, so hat man nach Long's Ermittelungen folgende Zusammenstellung [2]).

---

[1]) Alle oben mitgetheilten Angaben stammen von Scheffer, Einheit ist $10^{-7} \frac{cm^2}{sec}$.

[2]) Wiedemann's Ann., Bd. 9, S. 613; Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. I, S. 615.

Substanz	$\frac{S}{m}$	Substanz	$\frac{S}{m}$	Substanz	$\frac{S}{m}$	Substanz	$\frac{S}{m}$	Substanz	$\frac{S}{m}$
KCl	803	$BaCl_2$	450	KBr	811	NH_4NO_3	680	$(NH_4)_2SO_4$	724
NH_4Cl	689	$SnCl_2$	432	NH_4Br	629	KNO_3	607	Na_2SO_4	678
$NaCl$	600	$CaCl_2$	429	$NaBr$	509	$NaNO_3$	524	$MgSO_4$	348
$LiCl$	541	$MgCl_2$	392	KJ	823	$LiNO_3$	512	$ZnSO_4$	332
		$CoCl_2$	306	NaJ	672	BaN_2O_6	656	$CuSO_4$	316
		$NiCl_2$	304			SnN_2O_6	512	$MnSO_4$	298

Abgesehen von NH_4Cl, nehmen in der ersten Reihe die Zahlen ab mit fallendem Molekulargewicht, ebenso in der zweiten Reihe abgesehen von den beiden letzten Substanzen; in den folgenden Reihen stört wieder nur die Verbindung mit NH_4 den Gang. In der letzten Reihe ist ein Zusammenhang mit dem Molekulargewicht anscheinend nicht vorhanden. Doch lässt sich nicht sicher sagen, welches Molekulargewicht die Salze in ihren Lösungen haben.

Hinsichtlich des Zusammenhanges mit dem galvanischen Leitungsvermögen hat Lenz[1]) den Satz entdeckt, dass Diffusion und Leitung einander unter allen Verhältnissen parallel gehen und ihre Beziehung zu einander soll nur vom Diffusionsmittel abhängen. Durch die Versuche selbst hinreichend gestützt scheint dieser Satz nicht.

Wenn mehrere Substanzen zugleich diffundiren, so trennen sie sich von einander, wie schon Graham beobachtet hat. Aber hier scheinen noch andere Umstände mitzuspielen, denn manche Substanzen haben in Vermischung mit anderen Substanzen eine andere Diffusionsgeschwindigkeit, als ihnen allein zukommt. Dabei soll nach Marignac die Geschwindigkeit der auch sonst schneller diffundirenden Substanz noch vergrössert, die der langsamer diffundirenden verkleinert erscheinen. Indessen kommt es auch vor, dass die Coëfficienten alle sich verkleinern. Dieses, und wie sich die Diffusionscoëfficienten überhaupt ändern, erhellt aus folgender, dem oft citirten Ostwald'schen Werke entnommener Zusammenstellung. Es handelt sich dabei immer um zwei Salze, die getrennt diffundiren und dann zusammen. D ist der Coëfficient, wenn jedes der Salze für sich diffundirt, D', wenn beide Salze zusammen diffundiren, die diffundirenden Lösungen enthielten etwa 1,25 Proc. Salz (siehe nächste Seite).

In allen Fällen erscheint der kleinere Diffusionscoëfficient verkleinert, in den drei ersten Fällen ist der grössere Diffusionscoëfficient vergrössert, in den beiden letzten verkleinert. Zugleich zeigt sich jedoch, dass selbst in diesen beiden letzten Fällen die Verkleinerung des grösseren Coëfficienten geringer ist, als die des kleineren. Ins-

[1]) Ann. de chim. et de phys. Bd., 2, 1874, p. 546.

Substanz	D	D'	$\frac{D'}{D}$
NaCl	0,5833	0,6054	1.038
Na_2SO_4	0,3770	0,2497	0,662
KCl	0,8560	0,9276	1,083
$BaCl_2$	0,8433	0,4424	0,814
NaCl	0,7142	0,7883	1,019
$BaCl_2$	0,5673	0,5225	0,921
K_2SO_4	0,4745	0,4378	0,901
$MgSO_4$	0,2028	0,1684	0,830
Na_2SO_4	0,3757	0,3420	0,910
$MgSO_4$	0,2097	0,1823	0,869

gesammt sind also die Diffusionscoëfficienten der Substanzen bei gemeinsamer Diffusion verschiedener von einander als bei getrennter, d. h. dass die Trennung der Substanzen bei der Diffusion rascher vor sich geht, als nach dem Verhältniss der eigentlichen Diffusionscoëfficienten zu erwarten wäre. Weiter soll nach Ostwald aus Marignac's Versuchen folgen, „dass die Diffusionsgeschwindigkeit von der Säure und dem Metall in der Weise abhängig ist, dass alle Salze mit einer Säure immer die gleiche Reihenfolge zeigen, welches auch die Säure ist, und ebenso die Salze eines Metalles sich stets gleich ordnen, unabhängig von der Natur des Metalles".

Bei den Gasen war als treibende Kraft für die Diffusion namhaft gemacht die Verschiedenheit des Partialdruckes eines jeden der Gase an verschiedenen Stellen des Gefässes, in welchem die Diffusion stattfand. Etwas Aehnliches ist bei den Flüssigkeiten gleichfalls zu vermuthen. Das Studium hierüber schliesst sich an Erscheinungen an, bei welchen die in einander diffundirenden Substanzen durch eine Scheidewand getrennt sind und durch diese hindurch diffundiren. Diesen Vorgang bezeichnet man mit dem besonderen Namen der Osmose. Er ist viel länger bekannt als die freie Diffusion und hat namentlich auch physiologisches Interesse, da die Verbreitung der Körpersäfte bei Thieren wie bei Pflanzen wesentlich durch Gewebe hindurch osmotisch vor sich geht.

Die Osmose ist selbstverständlich abhängig von den diffundirenden Substanzen und von der Scheidewand, durch welche hindurch sie geschieht. Manche Scheidewände lassen beide Substanzen hindurch, dann diffundiren diese in einander. Andere dagegen gewähren nur einer Substanz den Durchgang, die Diffusion ist dann eine einseitige. Auch hier sind die Versuche sehr zahlreich, es sind nur die Hauptmomente hervorzuheben.

Nach Dutrochet[1]) und Vierordt[2]) soll die Geschwindigkeit der Osmose zweier Lösungen derselben Substanz in Wasser proportional der jeweiligen Concentrationsdifferenz sein, was durch Jolly bestätigt ist. Vergleicht man nun verschiedene Substanzen, so kann man hiernach, ausgehend von bestimmter Concentration, für jede Substanz eine Zahl angeben, welche feststellt, wie viel von ihr in einer bestimmten Zeit durch irgend eine Scheidewand in Wasser diffundirt. Diese Zahl nennt Jolly[3]) das osmotische Aequivalent. Es ist für verschiedene Stoffe sehr verschieden. Aus Beobachtungen der Diffusion stets concentrirt gehaltener Lösungen durch den Herzbeutel einer Kuh in Wasser ermittelte C. E. E. Hoffmann, dass beispielsweise Harnstoff 2 mal, Kochsalz $3^1/_2$ mal, schwefelsaures Natron $5^1/_2$ mal, kohlensaures Natron $10^1/_2$ mal, phosphorsaures Natron $16^1/_3$ mal so rasch diffundirt wie Jodkalium. Diese Verhältnisse blieben erhalten, wenn die Diffusion nicht in Wasser geschah, sondern in andere Lösungen. Doch haben solche Angaben nur relativen Werth, da allzu viel von den Umständen des Versuches abhängt. Und andere Forscher, die unter anderen Umständen gearbeitet haben, sind auch zu anderen Ergebnissen gelangt; so giebt Harzer das osmotische Aequivalent des Kochsalzes zu dem von Jodkalium zwar fast ebenso gross an wie Hoffmann, jedoch das für kohlensaures Natron findet er fast dreimal, für phosphorsaures Natron fast doppelt so gross wie jener. Nach Jolly und nach Schmidt soll das osmotische Aequivalent auch nicht unabhängig von der Concentration sein.

Von der grössten Wichtigkeit ist die Beschaffenheit der Scheidewand. So diffundirt Zucker in Wasser, je nach der Scheidewand 7- bis 20mal so rasch wie Jodkalium in dem oben angegebenen Falle. Krystalloide diffundiren durch Scheidewände aus Colloidsubstanz viel rascher als Colloide, so Wasser fast 250mal so rasch wie Gummi arabicum. Trennt man Wasser von Weingeist durch eine thierische Scheidewand, so diffundirt unter allen Umständen mehr Wasser in den Weingeist als umgekehrt. Findet die Trennung dagegen durch Kautschuk statt, so diffundirt umgekehrt mehr Weingeist in das Wasser. Auch ist schon erwähnt worden, dass es Scheidewände giebt, die nur eine der diffundirenden Substanzen durchlassen.

Die Einführung dieser nach ihrer Herstellung als Niederschlagsmembranen bezeichneten Scheidewände[4]) in das Studium der Osmose ist von der grössten Bedeutung geworden. Sie rührt von M. Traube[5])

[1]) Ann. de chim. et de phys., Bd. 35, 37, 49, 51.

[2]) Poggendorff's Annalen, Bd. 73, S. 519.

[3]) Poggendorff's Annalen, Bd. 78, S. 268.

[4]) Doch haben auch manche organische Gewebe die Eigenschaft einseitiger Osmose, vergl. Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 26.

[5]) Archiv für Anatomie und Physiologie 1867, S. 87.

her, der ihre Herstellung lehrte. So ist eine Membran von gerbsaurem Leim durchlässig für Salmiak, dagegen ganz undurchlässig für Ferrocyankalium, ferner eine Membran von Ferrocyankupfer undurchlässig für Salpeter, Chlorbaryum, ebenso für Rohrzucker, Gummiarabicum, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Ammoniak und salpetersauren Baryt, welche letzteren hingegen durch eine Membran von gerbsaurem Leim hindurchgehen. Hergestellt werden solche Membranen, indem man zwei Flüssigkeiten, welche solche Membranen zu bilden überhaupt geeignet sind, über einander schichtet; an der Grenzfläche beider entsteht die Membran; so, wenn man in der Kälte nicht gerinnenden Leim mit Salmiak in gewissen Verhältnissen im Wasser löst und über eine gerbsaure Lösung bringt. Es entsteht dann die oben zuerst genannte Niederschlagsmembran von gerbsaurem Leim.

Traube fand schon, dass die Membran zwischen den beiden Lösungen der sie bildenden Stoffe in ihrem Innern Drucke nach aussen oder innen erfuhr.

Diese Drucke der Lösungen, die osmotischen Drucke, sind nun hauptsächlich Gegenstand der Untersuchungen geworden und haben zu den wichtigsten theoretischen Folgerungen geführt. Die fundamentale Arbeit rührt von Pfeffer[1]) her, wegen der Ausführung der Versuche ist auf die Lehrbücher zu verweisen. Die Niederschlagsmembran bestand aus Ferrocyankupfer und war dem Innern einer Thonzelle angelagert, in welche die betreffenden Lösungen gethan wurden, die Thonzelle stand mit einem Manometer in Verbindung. War die Zelle mit einer Lösung von Ferrocyankalium, welche einen Zusatz von $1^1/_2$ Proc. Salmiak erhalten hatte, gefüllt und wurde sie in ein Gefäss mit Kupfervitriollösung gethan (behufs Herstellung der Membran), so zeigte sich im Innern der Zelle ein Ueberdruck von drei Atmosphären, indem die Kupfervitriollösung von aussen in die Thonzelle drängte. Aehnliche Drucke in der Zelle traten auf, wenn diese mit Rohrzuckerlösung, Gummi, Salmiak, schwefelsaurem Kali — Alles Stoffe, welche durch die Ferrocyankupfermembran nicht hindurchgehen — gefüllt und in ein Gefäss mit Wasser gestellt war. Die Diffusion ging einseitig vor sich, indem das Wasser durch die Zelle und die Membran in die Lösung drang. Die Diffusion des Wassers geschah so lange, bis der Druck in der Zelle eine bestimmte Höhe erreicht hatte, zum osmotischen Druck angewachsen war. Dieser Druck hängt, abgesehen von der Beschaffenheit der diffundirenden Flüssigkeit, von der Natur der gelösten Substanz ab und von der Concentration der Lösung. Für gleich concentrirte Lösungen (1 proc.), von Gummi, Dextrin, Rohrzucker, Salpeter, Kaliumsulfat, fand sich dieser Druck $p = 7{,}2,\ 16{,}6,\ 178,\ 193$ cm Quecksilber. Mit der

[1]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

Concentration γ wuchs er an, und zwar bei Rohrzucker und Gummi der Concentration fast proportional, bei Salpeter langsamer als die Concentration, wie folgende Zusammenstellung angiebt:

Rohrzucker			Gummi			Salpeter		
γ	p	$\frac{p}{\gamma}$	γ	p	$\frac{p}{\gamma}$	γ	p	$\frac{p}{\gamma}$
1	53,8	53,8	1	7,2	7,2	0,80	130,4	163
1	53,2	53,2	18	119,7	6,7	0,86	147,5	171
1	53,5	53,5	18	120,4	6,9	1,43	218,6	153
2	101,6	50,8				3,3	436,8	133
2,74	151,8	55,4						
4	208,2	52,1						
6	307,5	51,3						

Die Abnahme von $\frac{p}{\gamma}$ mit wachsendem γ ist bei Salpeter ganz deutlich ausgesprochen, eine wenn auch sehr geringe Abnahme ist auch bei Rohrzucker und Gummi angedeutet. Nach Pfeffer soll diese Abnahme bei Salpeter wesentlich dadurch bedingt sein, dass die Ferrocyankupfermembran für diesen Stoff nicht ganz undurchlässig ist.

Auch mit wachsender Temperatur steigt der Druck, doch liegen nur wenige Versuche und in einem geringen Temperaturintervall vor. Für eine einprocentige Lösung fand Pfeffer

bei	7°	13°	14°	22°
Druckhöhe	50,5	52,1	52,6	54,8

also wachsende Zahlen. Schmidt giebt an, dass die Geschwindigkeit der Osmose durch eine quadratische Function der Temperatur dargestellt wird. Alle Versuche stimmen darin überein, dass die freie Diffusion rascher mit der Temperatur wächst, als die durch Scheidewände.

Da die Diffusion des Wassers so lange andauert, bis der Druck in der Lösung zum Höchstbetrage angestiegen ist, so wird sie, weil dieser Höchstbetrag mit der Temperatur anwächst, ebenfalls ansteigen. Andererseits können wir die Diffusion weiter währen lassen, indem wir den Druck künstlich erniedrigen, und umgekehrt ihm früher Einhalt thun, indem wir den Druck künstlich steigern. Jedem Druck, ob er künstlich oder durch Temperaturänderung hervorgebracht ist, entspricht also ein Diffusionszustand. Hierauf fussend, hat van't Hoff in einer berühmt und folgenreich gewordenen Abhandlung[1]) bewiesen, dass der osmo-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 1, S. 481.

tische Druck proportional der absoluten Temperatur anwachsen muss wie der Druck bei idealen Gasen. Er denkt sich folgenden umkehrbaren Carnot'schen Kreisprocess (Bd. I, S. 23 ff.) ausgeführt. Die Lösung befinde sich in einem Cylinder und sei oben durch einen reibungslos gleitenden Stempel abgeschlossen, unten sei der Cylinder durch eine Membran begrenzt, durch welche nur Wasser in den Cylinder zur Lösung dringen kann. Der Cylinder befinde sich wie die Zelle im Pfeffer'schen Versuch in Wasser. Der Druck p habe den bei der betreffenden Temperatur ϑ höchsten Werth erreicht. Das Volumen der Lösung sei v, Wasser dringt nun nicht weiter ein. Wir erhöhen den Druck ein wenig, während zugleich die Temperatur constant bleibt, indem wir den Stempel herabdrücken, dann muss aus der Lösung Wasser durch die Membran austreten. Das Volumen dieses ausgetretenen Wassers sei v_1. Da dabei die ganze Lösung gleichartig bleiben soll, kommt dieses Wasser aus allen Schichten, hat eine Schicht die Dicke dx und ist L die Höhe der ganzen Lösung; so giebt diese Schicht die Wassermenge $v_1 \frac{dx}{L}$ ab, unabhängig von ihrer Lage. Wir nehmen nun an, dass die Temperatur sich nicht ändert, wir nehmen ferner an, dass mit der Wasseraufnahme oder -abgabe eine andere Dichteänderung als die durch die grössere oder geringere Concentration bedingte nicht verbunden ist. Alsdann ist die Volumenänderung der Lösung, wenn v_1 sehr klein gewählt wird, gleich $\frac{s_w}{s_e} v_1$, indem s_w die Dichte des Wassers, s_e die der Lösung bedeutet. Hiernach ist die vom Druck geleistete Arbeit

$$W_1 = p \int \frac{s_w}{s_e} v_1 \frac{dx}{L} = p \frac{s_w}{s_e} v_1,$$

weil s_e so gut wie ungeändert bleibt. Es ist nun die Frage, ob eine andere Arbeit als diese äussere nicht geleistet wird. Van't Hoff nimmt an, diese Arbeit sei die einzige. Streng kann das nicht zutreffen. Jedes Flüssigkeitstheilchen durchwandert die ganze Flüssigkeit von seiner Stelle bis zur Membran, die Lösung bleibt dabei zurück. Also muss Reibung zwischen dem Flüssigkeitstheilchen und der Lösung bestehen, und diese zu überwinden, bedarf es einer Arbeit. Diese Arbeit ist proportional λu^2, falls λ den Reibungscoëfficienten des Wassers gegen die Lösung und u die mittlere Geschwindigkeit des Wasseraustritts bedeutet. Offenbar wächst diese Reibungsarbeit mit der Menge des austretenden Wassers, die ganze Arbeit wird also sein $v_1 \lambda u^2$ und diese Grösse hätten wir zu W_1 zu addiren. Ob noch andere Arbeiten zu leisten sind, hängt von den Umständen ab. Da Flüssigkeitsreibung durch Wirkung der molekularen Anziehungen erklärt sind, können wir die Arbeit zur Trennung der Wassermolekeln von den Lösungsmolekeln als in der letzten Arbeit mitenthalten ansehen, λ wird

dann nur eine etwas andere Bedeutung erhalten. Es können aber auch andere Kräfte zwischen den Molekeln innerhalb der Lösung walten, nämlich elektrische, wenn die Lösung ein sogenanntes Elektrolyt ist, worüber später. Hier wird davon abgesehen. Also die ganze Arbeit ist

$$W_1 = \left(p\,\frac{s_w}{s_e} + \lambda u^2\right) v_1.$$

Ihr entspricht eine abzuführende Wärmemenge Q_1, welche sowohl von der Contraction der Flüssigkeit als von der Reibung herrührt, damit eben die Temperatur ϑ constant bleibt. Wir drücken weiter zusammen, verhindern aber jeden Wärmeübergang, die Temperatur gehe über in $\vartheta + d\vartheta$, der Druck also in $p + \frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta$. Das Volumen des ausgetretenen Wassers sei v_2, die Arbeit ist dann

$$W_2 = \left(p\,\frac{s_w}{s_e} + \lambda u^2\right) v_2 + v_2\,\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{s_w}{s_e}\,d\vartheta.$$

Der dritte Process soll wieder isothermisch verlaufen, doch verringern wir jetzt den Druck, es strömt wieder Wasser ein. Da die Reibungsarbeit ihr Zeichen behalten muss, wird die Arbeit nunmehr

$$W_3 = \left(-\,p\,\frac{s_w}{s_e} + \lambda u^2\right) v_3 - v_3\,\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{s_w}{s_e}\,d\vartheta,$$

die Wärme, die nun zugeführt werden muss, um die Temperatur zu erhalten, nennen wir Q_2. Zuletzt folgt ein adiabatischer Process, wobei der Druck auf p, die Temperatur auf ϑ sinken soll, die Arbeit ist

$$W_4 = \left(-\,p\,\frac{s_w}{s_e} + \lambda u^2\right) v_4.$$

Der ganze Process kann nun zwar ein Kreisprocess werden, aber umkehrbar ist er nicht, weil die Reibungen Arbeiten immer nur in demselben Sinne geben. Lassen wir den Einfluss der Reibung fort, so wäre die Gesammtarbeit

$$3_1) \qquad W = p\,\frac{s_w}{s_e}\,(v_1 + v_2 - v_3 - v_4) + (v_2 - v_3)\,\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{s_w}{s_e}\,d\vartheta.$$

Wir führen den Process so, dass die Volumenverringerung in den beiden ersten Theilen des Processes durch die Volumenvermehrung in den beiden anderen Theilen gerade aufgehoben wird, damit eben die Lösung in ihren ursprünglichen Zustand zurückgelangt, dann fällt der erste Theil von W fort, und indem wir noch $v_2 - v_3 = dv$ ansetzen, bleibt

$$3_2) \qquad W = \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{s_w}{s_e}\,d\vartheta\,dv.$$

Diese Arbeit muss gleich $-J(Q_2 - Q_1)$ sein, so dass wird

4) $$J(Q_2 - Q_1) = -\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{s_w}{s_e}\, d\vartheta\, dv.$$

Andererseits ist nach dem Carnot'schen Satz

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_1} = -\frac{d\vartheta}{\vartheta},$$

somit

5) $$\frac{J Q_1}{\vartheta} = \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{s_w}{s_e}\, dv.$$

Nach dem ersten isothermischen Process sollte nun die ganze Wärme Q_1 aus der Arbeitsleistung resultiren und nichts davon zu sonstigen Veränderungen benutzt werden, also haben wir

$$J Q_1 = p\frac{s_w}{s_e} v_1,$$

und indem wir $v_1 = v_2 - v_3 = dv$ machen, woraus, wegen $v_1 + v_2 = v_3 + v_4$, sofort folgt $v_4 = 2(v_2 - v_3) = 2v_1$, wird

6) $$\frac{dp}{p} = \frac{d\vartheta}{\vartheta},$$

also

7) $$p = C\vartheta,$$

der osmotische Druck ist proportional der absoluten Temperatur, genau so wie bei Gasen.

Der Beweis ist so ausführlich gegeben einerseits, weil ein entsprechender vollständiger Beweis noch nicht vorhanden ist, und andererseits um scharf hervortreten zu lassen, auf welchen Annahmen er beruht und wie unsicher er ist. Hinlänglich erfüllt kann man die Annahmen betrachten für sehr verdünnte Lösungen. Immer bleibt aber die Thatsache, dass die Reibung so ganz vernachlässigt ist, höchst bedenklich, zumal diese, wie wir später sehen werden, ausserordentlich gross ist.

Die Erfahrung scheint für die obige Gleichung zu sprechen. Da diese Gleichung nur eine Constante enthält, genügen ein paar zusammengehörige Ermittelungen, sie praktisch brauchbar zu machen. van't Hoff theilt folgende Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung nach Pfeffer mit.

1. Rohrzuckerlösung:

Bei 32° wurde ein Druck von 544 mm beobachtet.
Bei 14,15 ergiebt sich daraus 512, statt 510 mm gefunden.

2. Rohrzuckerlösung:

Bei 36° wurde ein Druck von 567 mm beobachtet.
Bei 15,5° ergiebt sich daraus 529, statt 520,5 mm gefunden.

3. Natriumtartratlösung:

Bei 36,6° wurde ein Druck von 1564 mm beobachtet.
Bei 13,3° ergiebt sich daraus 1443, statt 1431,6 mm gefunden.

4. Natriumtartratlösung:

Bei 37,3° wurde ein Druck von 983 mm beobachtet.
Bei 13,3° ergiebt sich daraus 907, statt 908 mm gefunden.

Durchschnittlich sind die berechneten Zahlen grösser als die gefundenen. Aber der Gleichung $p = C\vartheta$ ist überhaupt nur wenig Bedeutung beizumessen. Selbst abgesehen von allen gemachten Annahmen und vorgenommenen Vernachlässigungen ist die allein in Frage kommende Gleichung eigentlich die vorletzte

$$\frac{1}{p}\,\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta}.$$

In dieser bedeutet aber $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ einen Differentialquotienten, der unter ganz bestimmten Bedingungen zu bilden ist, nämlich unter denen des Processes, der vorhin beschrieben ist und der keinen allgemeinen Process darstellt, da die Volumenänderungen nur in zwei (statt wie sonst in drei) Phasen des Processes willkürlich sind. Ferner soll dabei sowohl Temperatur, als Concentration — letztere einmal durch einströmendes, das andere Mal durch ausströmendes Wasser — sich ändern. Es ist also dieses $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ auch nicht, wie van't Hoff angiebt, für constantes v zu bilden, sondern im Gegentheil für ein variables, die Erhaltung des Volumens kann an keiner Stelle des Processes — wie er geführt werden soll — in Frage kommen. Demnach hat eigentlich nur die Differentialgleichung physikalische Bedeutung, die integrirte dagegen nicht mehr, sicher aber keine allgemeine. Ich komme in der Theorie der Lösungen auf diese Angelegenheit zurück und werde daselbst noch andere Ableitungen zum Theil mit anderen Ergebnissen mittheilen.

Durch eine geringe Abänderung seines Apparates hat Pfeffer auch die Menge des durch die Membran in die Lösung einströmenden Wassers ermittelt. Er fand, dass diese mit wachsender Temperatur sehr bedeutend zunimmt, doch nicht so rasch wie die Temperatur selbst. Im Uebrigen ist die Wassereinströmung abhängig von der gelösten Substanz und der Concentration, wie die Druckhöhe; sie nimmt mit der Concentration zu, und zwar in einigen Fällen rascher als die Concentration. Nennt man die in einer bestimmten Zeit stattfindende Wassereinströmung w, die Concentration wie bisher γ, so hat man nach Pfeffer:

Rohrzucker		Gummi		Salpeter	
γ	$\frac{w}{\gamma}$	γ	$\frac{w}{\gamma}$	γ	$\frac{w}{\gamma}$
1	1	1	1	1	1
2	0,98	6	0,60	2	0,89
6	0,96	18	0,91	4	0,85
10	1,16			8	0,81
16	1,25			18	0,66
20	1,27				
32	1,54				

In allen Fällen nimmt w mit γ zu, jedoch zuerst langsamer als γ und dann, bei Rohrzucker sicher, bei Gummi wahrscheinlich rascher als γ. Sind in der Lösung mehrere Substanzen vorhanden, so scheint die einströmende Wassermenge gleich der Summe der für die einzelnen Bestandtheile geltenden Mengen zu sein. So war für bestimmte Mengen von Salpeter und Gummi, wenn sie in der Lösung getrennt sich befanden, $w = 6{,}08$ bezw. $= 2{,}06$, und wenn sie zusammen sich befanden $w = 7{,}9$, was nur wenig von der Summe verschieden ist. Doch giebt es auch gegentheilige Behauptungen.

Isotonische Concentrationen nennt de Vries[1]) solche Concentrationen zweier Lösungen, welche gleichen osmotischen Druck ausüben. Er beobachtete, dass die Plasmamembran gewisser Pflanzenzellen wie eine Niederschlagsmembran wirkt und sich von der Cellulosewandung abzulösen beginnt, sobald der äussere Druck den inneren auch nur wenig überschreitet. Thut man eine solche Zelle in verschiedene Lösungen, welche durch die Plasmamembran hindurchdiffundiren, und regelt die Concentration jedesmal so, dass die Plasmamembran sich eben abzulösen beginnt, so stehen die Concentrationen im isotonischen Verhältniss.

Indem de Vries als Vergleichsflüssigkeit eine Salmiaklösung wählte und für diese die isotonische Concentration willkürlich gleich 3 ansetzte, erhielt er für die isotonischen Concentrationen anderer Flüssigkeiten Zahlen, die er als isotonische Coëfficienten bezeichnete. Diese Coëfficienten nun scheinen für ganze Gruppen von Flüssigkeiten gleich zu sein, so liegen sie für so differente Körper wie Glycerin, Rohrzucker, Traubenzucker, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, äpfelsaures Magnesium, schwefelsaures Magnesium zwischen 1,8 und 2,0, für salpetersaures Kalium, salpetersaures Natrium, Chlorkalium, Kochsalz, Jodkalium, Jodnatrium, Bromkalium, Bromnatrium, essigsaures Kalium zwischen 2,9 und 3,1, für Kaliumverbindungen mit Oxalsäure,

[1]) Citirt nach Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 626 f.

Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Aepfelsäure zwischen 3,9 bis 4,1, für Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorbaryum, citronensaures Magnesium zwischen 3,9 bis 4,3, für citronensaures Kalium ist der Coëfficient 5. de Vries stellt die Regel auf, dass man den isotonischen Coëfficienten einer Verbindung erhält, wenn man in Rechnung setzt

für jede Molekulargruppe einer Säure 2,
für jede Molekel eines Alkalimetalls 1,
für jede Molekel eines Erdalkalimetalls . . . 0,

also wäre für schwefelsaures Kalium K_2SO_4 der Coëfficient $2 + 2.1 = 4$, der Beobachtung entsprechend, für äpfelsaures Magnesium $MgC_4H_5O_5$ (Apfelsäure $= C_4H_6O_5$) ist derselbe $2 + 0 = 2$ gleichfalls der Beobachtung entsprechend u. s. f. Die Beobachtungen von de Vries sind von Donders und Hamburger bestätigt worden. Die obigen Angaben beziehen sich sämmtlich auf wässerige Lösungen und die Zahlen werden gedeutet als die die Osmose bedingende Anziehung einer Molekel der betreffenden Substanz auf Wasser, wenn die Anziehung einer Molekel Kalisalpeter auf Wasser gleich 3 gesetzt wird.

Ueber den Zusammenhang der isotonischen Verhältnisse mit gewissen anderen Erscheinungen, die an Lösungen auftreten, wird später gehandelt werden.

Wir haben eben die Erscheinung der Osmose einer Art Anziehung der Substanzen auf ihr Lösungsmittel, im Vorstehenden das Wasser, zugeschrieben und ferner gesehen, dass in Folge dieser Anziehung das Lösungsmittel so lange durch die Scheidewand in die Lösung der Substanz diffundirt, bis der Ueberdruck über der Lösung eine gewisse Höhe, den osmotischen Druck, erreicht. Die Diffusion durch die Scheidewand geschieht also so, als ob das Lösungsmittel mit einem Druck gepresst wird. Das gilt natürlich auch für die freie Diffusion von mischbaren Flüssigkeiten in einander. Auch hier wird jedes Theilchen eines gelösten Stoffes wie durch einen Druck nach solchen Stellen der Flüssigkeit, in der es sich lösen kann, getrieben, woselbst die Concentration nicht so gross ist wie an der Stelle, wo es sich gerade befindet. Solange Concentrationsunterschiede vorhanden sind, dauert die freie Diffusion an, sind die Unterschiede ausgeglichen, so ist es auch mit dem Druck geschehen und der Vorgang hört auf. Werden durch Temperaturänderungen oder in anderer Weise abermals Concentrationsunterschiede bewirkt, so haben wir wieder Druckdifferenzen und die Diffusion setzt wieder ein, was auch die Erfahrung bestätigt.

Aus dieser von van't Hoff entwickelten und später in der Theorie der Lösungen weiter zu verfolgenden Anschauung hat Nernst[1])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 2, S. 613.

eine Molekulartheorie der Diffusion abgeleitet, die naturgemäss der für die Diffusion der Gase geltenden ähnlich ist (Bd. I, Abschnitt 43).

Es wirke zunächst keine weitere Kraft auf das diffundirende Theilchen als diese Druckkraft. Die Diffusion geschehe nur nach einer Richtung, die x heissen soll. An der Stelle x, gerechnet von irgend einer Anfangsstelle, sei ein Querschnitt q senkrecht zu x, woselbst auf Flächeneinheit bezogen der Druck p herrsche. An einem um dx abstehenden gleichen Querschnitt wird, wenn x in Richtung der Diffusion wächst, der Druck auf Flächeneinheit um $\frac{\partial p}{\partial x} dx$ geringer. Nennen wir nun K die Kraft, welche einer Grammmolekel der gelösten Substanz ertheilt werden muss, damit sie sich in einer Secunde um 1 cm bewegt, so ist die Kraft für eine Substanzmenge S, die in gleicher Zeit durch q mit gleicher Geschwindigkeit hindurchgehen soll, SK, und wenn diese Menge in der Zeiteinheit den Weg dx zurücklegen soll, $SKdx$. Die treibende Kraft soll aber der Drucküberschuss $-q\frac{\partial p}{\partial x} dx$ sein, somit haben wir

$$8_1) \qquad SKdx = -q\frac{\partial p}{\partial x} dx$$

oder

$$8_2) \qquad S = -\frac{q}{K}\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Nun ist, wie wir gesehen haben, für hinreichend verdünnte Lösungen

$$9) \qquad p = p_0\gamma,$$

wo also p_0 der osmotische Druck für die Concentration 1 ist (1 Grammmolekel in 100 ccm der Lösung) und γ die Anzahl Grammmolekeln der Substanz in 100 ccm der Lösung bedeutet. Somit wird

$$10) \qquad S = -\frac{qp_0}{K}\frac{\partial \gamma}{\partial x}.$$

Diese Gleichung entspricht völlig der Fick'schen Theorie der Diffusion (S. 104). Nach dieser Theorie muss nämlich sein

$$11) \qquad S = -Dq\frac{\partial \gamma}{\partial x}$$

und wir schliessen hieraus

$$12) \qquad K = \frac{p_0}{D}.$$

Uebrigens ist auch

$$13) \qquad K = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Kennt man p_0 und D, so vermag man hieraus K zu berechnen. Darauf kommt es hier noch nicht an, sondern erst in der Theorie der

Lösungen, an dieser Stelle sollte nur die grundlegende Gleichung der Fick'schen Theorie der Diffusion abgeleitet werden.

Wir haben angenommen, dass die treibende Kraft nur durch Druckdifferenzen gegeben sein soll. Das trifft, wie schon bemerkt, bei Elektrolyten nicht zu. Nernst hat daher seine Theorie auf diese Lösungen ausdehnen müssen. Er beschränkt sich zunächst auf den Fall, dass die Molekeln der gelösten Substanz in zwei Ionen zerfallen und dass die Lösung derartig verdünnt ist, dass alle diese Molekeln bereits in ihre Ionen dissociirt sind, so dass also an der elektrolytischen Leitung nicht betheiligte, noch zusammengesetzte, Molekeln nicht vorhanden sind. Da beide Ionen in gleicher Zahl vorhanden sein müssen, so haben wir für die früher berechnete gewöhnliche Kraft, wenn wir die S und K für das Anion mit S'_a, K_a, für das Kation mit S'_k, K_k bezeichnen

$$14) \qquad S'_a K_a = -\, q p_0 \frac{\partial \gamma}{\partial x}, \quad S'_k K_k = -\, q p_0 \frac{\partial \gamma}{\partial x}.$$

Die Masseneinheit soll hier je ein Grammion sein, p_0 ist also der Druck in einer Lösung, welche in 100 ccm ein Grammion enthält. Nernst macht nun folgende Bemerkung. Den obigen Gleichungen zufolge ist S'_a von S'_k verschieden, falls K_a von K_k abweicht. Letzteres ist aber von Kohlrausch nachgewiesen. Durch die gewöhnliche Diffusion würden also die Ionen, wie in einem Gemisch mehrerer diffundirender Substanzen die einzelnen Bestandtheile (S. 114), von einander getrennt werden, und es würde eines der Ionen in stets zunehmendem Uebergewichte zurückbleiben. Das ist aber gegen die Erfahrung, da in den Elektrolyten die Ionen immer in äquivalenten Mengen verbleiben, also muss noch eine Kraft vorhanden sein, welche der trennenden Kraft der Diffusion entgegenwirkt. Nimmt man in bekannter Weise vollends an, dass die Ionen selbst mit elektrischen Ladungen entgegengesetzter Art versehen sind, so würde bei ungleicher Diffusion der Ionen eine Art der Ladung hervortreten, das heisst, es würde im Innern des Elektrolyts freie Elektricität auftreten und sich stetig vermehren, was nach der Theorie der Stromleitung nicht bloss für die Elektricitätsbewegung durch homogene Metalle, sondern auch für die durch Elektrolyte ausgeschlossen ist. Die elektrolytischen Kräfte zwischen den Molekeln müssen hiernach die Diffusionskräfte so regeln, dass beide Ionen mit gleicher Geschwindigkeit diffundiren. Ist V das Potential der elektrostatischen Kräfte, so wirkt auf zwei zusammengehörige Ionen der Stelle x die elektrische Kraft $-\frac{\partial V}{\partial x}$ bezw. $+\frac{\partial V}{\partial x}$, die ganze Kraft wird hiernach

$$15) \qquad K'_a = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial x}, \text{ bezw. } K'_k = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x}.$$

Es sei u_a die Geschwindigkeit des Anions, u_k die des Kations in Folge der Diffusion, so müssen diese Geschwindigkeiten, wenn Ausgleich stattfinden soll, den Kräften umgekehrt proportional sein, also bekommen wir

$$16_1) \qquad u_k \left(\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial x}\right) = u_a \left(\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x}\right)$$

oder

$$16_2) \qquad \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{1}{\gamma}\,\frac{u_k - u_a}{u_k + u_a}\,\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Diese elektrische Kraft wirkt also genau so wie die Diffusionskraft, wenn letztere im Verhältniss von 1 zu $\frac{u_k - u_a}{u_k + u_a}$ vergrössert wird. Für diese Kraft haben wir hiernach

$$17) \qquad \begin{cases} S_a'' K_a = -q p_0 \dfrac{\partial \gamma}{\partial x}\,\dfrac{u_k - u_a}{u_k + u_a}, \\ S_k'' K_k = -q p_0 \dfrac{\partial \gamma}{\partial x}\,\dfrac{u_k - u_a}{u_k + u_a}, \end{cases}$$

und insgesammt für die ganzen diffundirenden Mengen

$$S_a = S_a' + S_a'', \quad S_k = S_k' + S_k''$$

$$18) \qquad \begin{cases} S_a = -q p_0 \dfrac{1}{K_a}\,\dfrac{2u_k}{u_k + u_a}\,\dfrac{\partial \gamma}{\partial x}, \\ S_k = -q p_0 \dfrac{1}{K_k}\,\dfrac{2u_a}{u_k + u_a}\,\dfrac{\partial \gamma}{\partial x}. \end{cases}$$

Nun sollen S_a und S_k einander gleich sein, da die Ionen immer in äquivalenten Mengen diffundiren müssen. Dieser Bedingung genügen wir, wenn wir K_a umgekehrt proportional u_a, K_k umgekehrt proportional u_k ansetzen, also

$$19) \qquad K_a = \frac{K}{u_a}, \quad K_k = \frac{K}{u_k}.$$

Beziehungen dieser Art hat Kohlrausch nachgewiesen und dann wird

$$20) \qquad S_a = S_k = -q p_0 \frac{1}{K}\,\frac{2u_k u_a}{u_k + u_a}\,\frac{\partial \gamma}{\partial x}.$$

Also gilt auch für solche Lösungen das Fick'sche Gesetz, solange wenigstens diese Lösungen hinlänglich verdünnt sind, und es ist

$$21) \qquad D = \frac{p_0}{K}\,\frac{2u_k u_a}{u_k + u_a}.$$

Nernst hat diese Beziehung einer Prüfung an der Hand des vorliegenden Zahlenmaterials unterworfen. Nach Kohlrausch's Ermittelungen ist

$$K = 0{,}8917 \times 10^4,$$

wobei die Schwerkraft der Erde auf 1 kg Krafteinheit sein soll, und die Concentration zu 10^{-4} angenommen ist. Da bei dieser Concentration noch nicht vollständige Dissociation vorhanden sein soll, corrigirt Nernst die Geschwindigkeiten u_k, u_a noch durch Multiplication mit 1,16, weswegen auf seine Abhandlung zu verweisen ist, und giebt darauf nach Kohlrausch und Ostwald folgende Werthe für u_k und u_a

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H
$u_k\,10^7 =$	60	58	37	28	49	315

	Cl	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	OH	Br	COOH	$C_6H_5SO_3$
$u_a\,10^7 =$	63	64	56	49	30	166	64	43	27

Zahlen, die für 18° gelten sollen. Er berechnet nun D aus der obigen Formel ebenfalls für 18° und vergleicht die Zahlen mit den unmittelbaren Bestimmungen verschiedener Forscher. So findet er in Mittelwerthen, wenn der Tag als Zeiteinheit gewählt wird (wonach die Formel für D noch mit $8{,}64 \times 10^7$ zu multipliciren wäre, weil bei den angegebenen Werthen von K und u die Secunde als Einheit vorausgesetzt ist[1]).

		Salzsäure	Salpetersäure	Kali	Natron	Kochsalz	Bromnatrium	Jodnatrium
$D_{18°}$	berechn.	2,49	2,27	2,10	1,45	1,12	1,13	1,12
	beobacht.	2,30	2,22	1,85	1,40	1,08	1,10	1,05
Abweichung . .		+ 0,19	+ 0,05	+ 0,25	+ 0,05	+ 0,04	+ 0,03	+ 0,07

		Salpetersaures Natron	Natriumformiat	Natriumacetat	Chlorkalium	Bromkalium
$D_{18°}$	berechnet . .	1,06	0,95	0,79	1,47	1,48
	beobachtet .	1,03	0,95	0,78	1,20	1,40
Abweichung		+ 0,03	± 0,00	+ 0,01	+ 0,27	+ 0,08

		Jodkalium	Salpeters. Kalium	Chlorammonium	Chlorlithium	Bromlithium	Jodlithium	Silbernitrat
$D_{18°}$	berechn.	1,48	1,38	1,44	0,92	0,93	0,93	1,25
	beobacht.	1,34	1,22	1,30	0,97	1,05	0,94	1,27
Abweichung . .		+ 0,14	+ 0,16	+ 0,14	— 0,05	— 0,12	— 0,01	— 0,02

[1]) Ueber den für p_0 angenommenen Werth wird im Capitel der Lösungen gehandelt werden.

Mit Recht schliesst Nernst, dass die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, trotzdem die berechneten Zahlen in der weit überwiegenden Mehrzahl der Fälle grösser als die experimentell ermittelten sind, eine ganz vorzügliche ist angesichts der Schwierigkeiten der experimentellen Ermittelungen und der Mannigfaltigkeit derselben.

Auch auf die Diffusion von Gemischen hat Nernst seine Theorie ausgedehnt. Er betrachtet Gemische aus zwei Salzen, wie sie Marignac benutzt hat (S. 114). Die beiden Salze sollen ein Ion gemeinschaftlich haben. Sind γ_1, γ_2 die Concentrationen der beiden Salze, so steht das gemeinschaftliche Ion unter dem Druck $(\gamma_1 + \gamma_2)\, p_0$, die beiden anderen Ionen werden von dem Druck $\gamma_1 p_0$ bezw. $\gamma_2 p_0$ bewegt. Unter den früheren Annahmen sind also nach Gleichung 15) die Kräfte

22)
$$\begin{cases} \text{auf das gemeinschaftliche Ion} & -\dfrac{p_0}{\gamma_1+\gamma_2}\dfrac{\partial(\gamma_1+\gamma_2)}{\partial x}+\dfrac{\partial V}{\partial x}, \\ \text{„ „ zweite „} & -\dfrac{p_0}{\gamma_1}\dfrac{\partial\gamma_1}{\partial x}-\dfrac{\partial V}{\partial x}, \\ \text{„ „ dritte „} & -\dfrac{p_0}{\gamma_2}\dfrac{\partial\gamma_2}{\partial x}-\dfrac{\partial V}{\partial x} \end{cases}$$

und wenn u_1, u_2', u_2'' die Geschwindigkeiten bedeuten, müssen wir nach Gleichung 16_1) haben

23)
$$u_1\left(\frac{\partial(\gamma_1+\gamma_2)}{\partial x}-\frac{\gamma_1+\gamma_2}{p_0}\frac{\partial V}{\partial x}\right)=u_2'\left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial x}-\frac{\gamma_1}{p_0}\frac{\partial V}{\partial x}\right)+u_2''\left(\frac{\partial\gamma_2}{\partial x}-\frac{\gamma_2}{p_0}\frac{\partial V}{\partial x}\right),$$

woraus sich ergiebt

24)
$$\frac{\partial V}{\partial x}=p_0\,\frac{u_1\dfrac{\partial(\gamma_1+\gamma_2)}{\partial x}-u_2'\dfrac{\partial\gamma_1}{\partial x}-u_2''\dfrac{\partial\gamma_2}{\partial x}}{(\gamma_1+\gamma_2)\,u_1+\gamma_1 u_2'+\gamma_2 u_2''}.$$

Ferner ist bei Benutzung entsprechender Bezeichnungen für die S und die K

25)
$$\begin{cases} S_1=-\dfrac{q\,p_0}{K_1}\left(\dfrac{\partial(\gamma_1+\gamma_2)}{\partial x}-\dfrac{\gamma_1+\gamma_2}{p_0}\dfrac{\partial V}{\partial x}\right), \\ S_2'=-\dfrac{q\,p_0}{K_2'}\left(\dfrac{\partial\gamma_1}{\partial x}+\dfrac{\gamma_1}{p_0}\dfrac{\partial V}{\partial x}\right), \\ S_2''=-\dfrac{q\,p_0}{K_2''}\left(\dfrac{\partial\gamma_2}{\partial x}+\dfrac{\gamma_2}{p_0}\dfrac{\partial V}{\partial x}\right). \end{cases}$$

Hieraus findet sich nach Einsetzung des Werthes für $\dfrac{\partial V}{\partial x}$

$$26)\quad \begin{cases} S_1 = -\dfrac{q p_0}{K_1} \dfrac{[2\gamma_1 u_2' + \gamma_2(u_2' + u_2'')]\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x} + [2\gamma_2 u_2'' + \gamma_1(u_2' + u_2'')]\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x}}{\gamma_1(u_1 + u_2') + \gamma_2(u_1 + u_2'')}, \\ S_2' = -\dfrac{q p_0}{K_2'} \dfrac{[2\gamma_1 u_1 + \gamma_2(u_1 + u_2'')]\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x} + (\gamma_1 u_1 - \gamma_1 u_2'')\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x}}{\gamma_1(u_1 + u_2') + \gamma_2(u_1 + u_2'')}, \\ S_2'' = -\dfrac{q p_0}{K_2''} \dfrac{[2\gamma_2 u_1 + \gamma_1(u_1 + u_2')]\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x} + (\gamma_2 u_1 - \gamma_2 u_2')\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x}}{\gamma_1(u_1 + u_2') + \gamma_2(u_1 + u_2'')}. \end{cases}$$

Setzt man dann K_1, K_2', K_2'' umgekehrt proportional den bezüglichen u, so ergiebt sich wieder

$$S_1 = S_2' + S_2''.$$

Wenn das zweite und dritte Ion gleiche Beweglichkeit $u_2' = u_2'' = u_2$ haben, müssen die von ihnen diffundirenden Mengen im Verhältnis der Concentrationen stehen, also

$$27)\quad \frac{S_2'}{S_2''} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x}[2\gamma_1 u_1 + \gamma_2(u_1 + u_2)] + \gamma_1 \dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x}(u_1 - u_2)}{\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x}[2\gamma_2 u_1 + \gamma_1(u_1 + u_2)] + \gamma_2 \dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x}(u_1 - u_2)},$$

woraus folgt

$$28)\quad \frac{1}{\gamma_1}\frac{\partial \gamma_1}{\partial x} = \frac{1}{\gamma_2}\frac{\partial \gamma_2}{\partial x},$$

d. h. die Concentrationen stehen überall in dem nämlichen Verhältniss zu einander[1]). Nernst hat auch diese Erweiterung seiner Theorie an den Angaben von Marignac geprüft und eine zwar nicht gute, aber doch angedeutete Uebereinstimmung gefunden.

Endlich hat Nernst auch die Hauptformel für concentrirte Elektrolyten angegeben, bei denen also ein Theil der Molekeln sich in noch unzersetztem Zustande befindet; diese diffundiren wie die Molekeln der Nichtelektrolyten. Die diffundirten Gesammtmengen setzen sich summatorisch zusammen, so dass die Formeln 10) und 26) zugleich Anwendung finden. Die Nernst'sche Theorie der Diffusion gehört zu den schönsten, die wir in der Physik besitzen. Es ist schade, dass sie nur so unzureichend geprüft werden kann. Einzelnes wird später weiter zu verfolgen sein.

Eine Hauptschwierigkeit derselben muss aber hier schon zur Sprache gebracht werden. Es wird angenommen, dass ein Druck, der

[1]) Nernst's Schluss, dass sie lineare Functionen von x sein sollen, scheint mir nicht berechtigt. Man kann nichts weiter schliessen, als was oben angegeben ist.

osmotische, als solcher physikalisch wirklich vorhanden ist und in seinen Verschiedenheiten als treibende Kraft wirkt. Nun ist es bereits bei Einführung des osmotischen Druckes als ein empfindlicher Mangel bemerkt worden, dass man sich von ihm so schwer eine Vorstellung machen kann; er ist unter Umständen sehr bedeutend und gleichwohl in freien Flüssigkeiten nicht festzustellen, sondern erst, wenn man Osmose durch einseitig durchlässige Membranen bewirkt. Es hat aber in der jüngsten Zeit Quincke aus eingehenden Untersuchungen über diese Membranen schliessen zu müssen geglaubt [1]), dass es solche nur einseitig durchlässige Membranen überhaupt nicht giebt, und er hat auch sofort den weiteren Schluss gezogen, dass demnach auch ein osmotischer Druck als Eigenschaft der Flüssigkeiten nicht existirt, die Druckerscheinungen in den Pfeffer'schen und den diesen nachgebildeten Versuchen nicht den Flüssigkeiten als solchen angehören, sondern in anderer Weise zu erklären sind. Und diese Ansicht ist schon vor ihm von vielen Forschern gehegt und ausgesprochen worden. Indessen hat man sich wesentlich auf das van't Hoff'sche Gesetz bezogen und gesagt, dass bei den Diffusionserscheinungen jedenfalls eine Grösse p eine Rolle spielt, für welche man mehrere Beziehungen aus den Lehren der Thermodynamik ableiten kann, welche also so sicher sind, wie diese Lehren. Letzteres ist nun wohl nicht der Fall, denn es ist dabei übersehen, dass in der Anwendung dieser Lehren bei der Berechnung der Arbeiten schon der Charakter der Grösse p so angenommen ist, wie er nachher sein soll, als osmotischer Druck innerhalb der Flüssigkeiten. Und dass diese Anwendung nicht ohne sehr einschränkende Voraussetzungen und schwierige Verallgemeinerungen geschehen kann, ist an dem van't Hoff'schen Beweise seines Hauptsatzes von der Proportionalität des Druckes mit der absoluten Temperatur gezeigt worden. Unter diesen Umständen wäre es von hoher Bedeutung, wenn es gelänge, die Lehre vom osmotischen Druck durch kinetische Betrachtungen zu stützen. Das ist bis zu einem gewissen Grade von L. Boltzmann geschehen [2]).

Er geht von der van't Hoff'schen Anschauung aus, die später genauer aus einander zu setzen ist und wonach ein in einer Flüssigkeit in geringer Menge gelöstes Salz sich daselbst wie ein Gas verhalten soll. Die Salzmolekeln sollen also wie Gasmolekeln wirken und demgemäss wird der Druck der Salzmolekeln wie der von Gasmolekeln erklärt. Bei der analytischen Behandlung muss angenommen werden, dass die Verdünnung der Lösung so gross ist, dass die Salzmolekeln auf einander gar keine Wirkungen ausüben, und dass ausserdem die Summe ihrer Wirkungssphären sehr klein ist im Verhältniss zu der Summe der Wirkungssphären der Flüssigkeitsmolekeln.

---

[1]) Wiedem. Ann. 1902, Bd. I, S. 682.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 6, S. 474; Bd. 7, S. 88.

Hiernach ist die Druckwirkung der Salzmolekeln gegen irgend eine Ebene wie bei den Gasen gegeben durch die Gleichung

$$29) \qquad \Sigma \overline{X} = 2\overline{\Sigma m u},$$

woselbst u die Geschwindigkeit bedeutet, mit der sie an die Ebene senkrecht ankommen, X die treibende Kraft ist und die Striche wie früher Mittelwerthe nach der Zeit feststellen. Diese Wirkung äussert sich in der Lösung am Diaphragma, welches die Lösung vom Lösungsmittel trennt, auf die Flüssigkeit daselbst und auf das Diaphragma; nennt man die erstere Wirkung S_F, die zweite S_D, so wäre hiernach

$$30) \qquad S_F + S_D = 2\overline{\Sigma m u}.$$

Wenn der Höchstdruck erreicht ist, herrscht zu beiden Seiten des Diaphragmas Gleichgewicht, nennt man D_F die Wirkung des Diaphragmas auf die ganze Flüssigkeitsmasse, F_D die engegengesetzt gleiche Wirkung der ganzen Flüssigkeitsmasse auf das Diaphragma, so soll hiernach

$$S_F = -D_F, \qquad D_F = -F_D, \quad \text{also } S_F = F_D$$

sein. Die erste Gleichung besagt, dass die Wirkung des Salzes auf die Flüssigkeit im Gleichgewicht durch die entgegengesetzte des Diaphragmas ausgeglichen wird. Die Richtigkeit dieser Annahme ist von H. A. Lorentz[1]) bezweifelt worden, weshalb Boltzmann sie durch einen strengeren Beweis gestützt hat. Man hat dann aber

$$31) \qquad F_D + S_D = 2\overline{\Sigma m u}.$$

Die Grösse links ist wie bei den Gasen zu berechnen, und da sie sich nur auf die Salzmolekeln bezieht, so folgt, dass die Gesammtwirkung an dem Diaphragma genau so zu ermitteln ist, als ob der Raum, den die Lösung einnimmt, von den Salzmolekeln in der betreffenden Verdünnung allein eingenommen wäre. Die Grösse rechts ist aber, wie wir wissen (Bd. I, S. 131), proportional der absoluten Temperatur, das gälte also auch für den Druck und gäbe das van't Hoff'sche Gesetz.

Von einer Bewegung der Flüssigkeitstheilchen ist dabei nicht die Rede und doch muss eine solche wegen der Wärmeleitung angenommen werden. Fick[2]) hat sogar gemeint, dass die Theorie des osmotischen Druckes ein Recht giebt, die Flüssigkeiten überhaupt wie Gase zu behandeln, also unter anderem auch jeder Flüssigkeit einen bestimmten (osmotischen) inneren Druck zuzuschreiben, der völlig dem der Gase gleich ist und mit dem gewöhnlichen hydrostatischen Druck in Folge der Schwere nicht zu verwechseln ist. Für Wasser berechnet er den Druck folgendermaassen. Nach Pfeffer ist der osmotische Druck einer normalen Rohrzuckerlösung in Wasser gleich 49,3 cm Hg. Da

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 8, S. 37.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 5, S. 526.

das Molekulargewicht des Zuckers 342, das des Wassers 18 ist, so soll der Druck des Wassers, vorausgesetzt, dass die Regel der Partialdrucke bei Gasen auch hier Anwendung findet, $\frac{49{,}3}{18} 342 = 1221$ Atmosphären sein. Allein die übliche Lehre vom osmotischen Druck bezieht sich nur auf sehr verdünnte Lösungen, wo also in grossem Raume nur wenige Molekeln der betreffenden Substanz enthalten sind. Wasser als solches ist eine sehr concentrirte Wasserlösung, worin selbst in kleinem Raum sehr viele Molekeln sich finden. Hierfür gelten die van't Hoff'schen Gesetze nicht. Doch findet Fick's Rechnung durch andere Rechnungen eine gewisse Stütze, wenngleich vorläufig, wie bemerkt, ein innerer Druck in Flüssigkeiten nicht nachgewiesen werden kann und auch mechanisch schwer zu verstehen wäre.

Von gleicher Ansicht wie Fick geht de Heen aus[1]). Er setzt die Geschwindigkeit der Bewegung einer Molekel einer Flüssigkeit wie bei Gasen proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur. Um jedoch auch der besonderen Reibung in den Flüssigkeiten Rechnung zu tragen, nimmt er sie ferner umgekehrt proportional der Reibung an. Ist also l eine Länge, so setzt er

$$32) \qquad \bar{u} = C \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho\, l^2},$$

wo C eine Constante sein soll. Den Coëfficienten der Diffusion einer Flüssigkeit in sich selbst (also ohne fremde Substanz) definirt er als proportional der Zahl Molekeln, welche in der Zeiteinheit einen Weg gleich der Längeneinheit zurücklegen, also soll $\frac{1}{3} N \bar{u}\, l$ dieser Coëfficient sein, wenn N die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln in der Volumeneinheit und l den Weg einer Molekel in der Zeiteinheit bedeutet. Es ist aber N proportional $\frac{1}{v}$ und l proportional $v^{\frac{1}{3}}$, falls v das Volumen irgend einer Masse der Flüssigkeit angiebt, also wird dieser besondere Diffusionscoëfficient

$$33) \qquad \bar{D} = C' \frac{\bar{u}\, v^{\frac{1}{3}}}{v} = C'' \frac{\bar{u}}{v^{\frac{2}{3}}}$$

und nach 32)

$$34) \qquad \bar{D} = C''' \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho\, l^2} \frac{1}{v^{\frac{2}{3}}} = \bar{A} \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho\, v^{\frac{4}{3}}}.$$

Wenn es sich nun nicht um die Diffusion einer Flüssigkeit in sich selbst, sondern einer fremden Substanz in der Flüssigkeit handelt, so

[1]) Theorie des liquides, II, p. 108 ff.

nimmt de Heen wie alle anderen an, dass diese Substanz nur in geringer Menge in der Flüssigkeit diffundirt und setzt für die mittlere Geschwindigkeit ihrer Molekeln wieder an

35) $$\bar{u}' = C_1 \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho\, l'^2}.$$

ϱ soll darin genau dieselbe Bedeutung haben wie in 32), also der Reibungscoëfficient der Flüssigkeit sein. Aber offenbar muss ϱ consequent der Coëfficient der Reibung der betreffenden Substanz gegen die Flüssigkeit sein, der sehr verschieden von dem Coëfficienten der Reibung der Flüssigkeit gegen sich selbst ausfallen kann. l' bedeutet die Weglänge pro Zeiteinheit einer Molekel der Substanz innerhalb der Flüssigkeit, ist also von der Weglänge innerhalb der Substanz selbst verschieden. Es wird dann der Diffusionscoëfficient der Substanz in der Flüssigkeit

36) $$D = A \frac{1}{v} \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho\, l'}.$$

de Heen glaubt nun[1]), dass die Grösse vl' fast ebenso variirt wie die $\sqrt{\vartheta}$ mit wachsender Temperatur, alsdann wäre einfach

37) $$D = \frac{Const}{\varrho},$$

das heisst, der Diffusionscoëfficient einer Substanz variirt, ganz gleichgültig, welche Substanz es ist, umgekehrt proportional dem Reibungscoëfficienten der Flüssigkeit, innerhalb deren die Diffusion stattfindet. Ich habe diese etwas wunderliche Theorie nicht übergehen dürfen, weil die Schlussformel in der Erfahrung einige Stütze zu finden scheint. Da ϱ sehr stark mit wachsender Temperatur abnimmt, muss D ebenso stark zunehmen, das ist, wie wir wissen, der Fall. de Heen theilt folgende Zusammenstellung mit:

t °C.	$\frac{1}{\varrho}$	D
	Wasser:	
10	1,00	1,00
20	1,27	1,33
30	1,56	1,95
40	1,84	1,97
50	2,07	2,30
60	2,29	2,63
7	1,00	1,00
43	2,11	2,08

[1]) Den Grund dafür habe ich nicht verstehen können, und übergehe ihn deshalb.

t ° C.	$\frac{1}{\varrho}$	D
	Terebinthenessenz:	
9	1,00	1,00
42	1,90	1,93
	Amylvalerat:	
10	1,00	1,00
46	1,80	1,93

wodurch die Formel gut bestätigt wird. Auch von anderen Seiten ist bereits bemerkt worden, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in einem Zusammenhange mit der Reibung stehen dürfte, und an sich ist eine Formel wie die 37) ganz plausibel, nur glaube ich freilich nicht, dass ϱ der Reibungsconstante des Lösungsmittels gleich gesetzt werden darf, sondern, wie bemerkt, der Constanten des gelösten Stoffes gegen die Flüssigkeit oder doch mindestens einer Grösse x, die zwischen den beiden Constanten liegt, weil die Formel sonst gar keinen rechten physikalischen Sinn hat, wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen will, dass ein gelöster Stoff in seinem Lösungsmittel sich wie dieses Lösungsmittel verhält.

Endlich ist noch die Theorie von J. Stefan zu erwähnen[1]), sie ist nicht rein kinetisch. Es wird angenommen, dass die Molekeln in Flüssigkeiten sich bewegen, und es wird von vornherein vorausgesetzt, dass der Widerstand gegen die Diffusion in Flüssigkeiten ebenso von den Dichten und Geschwindigkeiten der beiden in einander diffundirenden Substanzen abhängt wie bei den Gasen. Es sollen also die Gleichungen 18_1), 18_2) (Seite 346 des ersten Bandes) auf die Diffusion der Flüssigkeiten ebenfalls Anwendung finden. Ferner wird von Partialdrucken der Flüssigkeiten ganz so wie von denen eines Gasgemisches gesprochen. Die Berechtigung hierzu und zu der ferneren Annahme, dass die Drucke proportional sind den Molekelzahlen (gleichfalls wie bei Gasen), werden wir später kennen lernen. Sind also diese Partialdrucke p_1, p_2, die Molekelzahlen in der Volumeneinheit n_1, n_2 und bedeuten C_1, C_2 zwei von den n unabhängige Grössen, so setzt also Stefan die osmotischen Partialdrucke

$$38) \qquad p_1 = C_1 n_1; \quad p_2 = C_2 n_2.$$

Andererseits haben wir, falls $\mathfrak{v}_1$, $\mathfrak{v}_2$ die wie bei den Gasen zu definirenden Molekularvolumina bedeuten:

$$39) \qquad n_1 \mathfrak{v}_1 + n_2 \mathfrak{v}_2 = 1,$$

[1]) Wiedem. Ann. 1890, Bd. 41, S. 725 ff.

und da die früheren Gleichungen 18_1) und 18_2), welche, wiederholt, lauten

$$40) \quad \begin{cases} \frac{\partial p_1}{\partial x} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,\mu_2\,(u_2 - u_1), \\ \frac{\partial p_2}{\partial x} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,\mu_2\,(u_1 - u_2), \end{cases}$$

nach Einsetzung der Werthe für p_1 und p_2 und Addition geben

$$41) \quad C_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} + C_2 \frac{\partial n_2}{\partial x} = 0,$$

so folgt

$$42) \quad C_1 = C\mathfrak{v}_1, \quad C_2 = C\mathfrak{v}_2,$$

woselbst C eine neue Constante ist. Für $\mathfrak{v}_1 = \mathfrak{v}_2$ wird $C_1 = C_2$, d. h. gilt für die diffundirenden Flüssigkeiten das Avogadro'sche Gesetz der Gase, so sind die Partialdrucke überhaupt wie bei Gasen zu berechnen. Nach alledem werden die Gleichungen 40)

$$43_1) \quad \begin{cases} C\mathfrak{v}_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,\mu_2\,(u_2 - u_1), \\ C\mathfrak{v}_2 \frac{\partial n_2}{\partial x} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,\mu_2\,(u_1 - u_2) \end{cases}$$

und da $\mu_1 = n_1 m_1$, $\mu_2 = n_2 m_2$ ist, woselbst m_1, m_2 die Molekulargewichte bedeuten, wenn noch

$$\frac{C\mathfrak{v}_1\,\mathfrak{v}_2}{\mathfrak{b}\,m_1\,m_2} = c$$

gesetzt wird,

$$43_2) \quad \begin{cases} c \frac{\partial n_1}{\partial x} = n_1\,n_2\,\mathfrak{v}_2\,(u_2 - u_1), \\ c \frac{\partial n_2}{\partial x} = n_1\,n_2\,\mathfrak{v}_1\,(u_1 - u_2). \end{cases}$$

Ausserdem sind wie bei den Gasen ohne Voraussetzung gültig die Bedingungen 19) auf Seite 346 des ersten Bandes dieses Werkes, welche lediglich die Continuitätsgleichung darstellen. Sie geben

$$44) \quad \begin{cases} \frac{\partial n_1}{\partial x} + \frac{\partial n_1 u_1}{\partial x} = 0, \\ \frac{\partial n_2}{\partial x} + \frac{\partial n_2 u_2}{\partial x} = 0, \end{cases}$$

aus denen unter Berücksichtigung der Gleichung 39) folgt

$$45) \quad \frac{\partial (n_1\mathfrak{v}_1 u_1 + n_2\mathfrak{v}_2 u_2)}{\partial x} = 0, \quad n\mathfrak{v}_1 u_1 + n_2\mathfrak{v}_2 u_2 = Const.$$

Aber $n_1 v_1 u_1$ ist die einen Querschnitt von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit passirende Menge der ersten Substanz, $n_2 v_2 u_2$ die entsprechende Menge der zweiten. Von beiden Substanzen zusammen diffundirt also überall gleich viel. Giebt es innerhalb des Gemisches einen Querschnitt, durch den nichts hindurchgeht, etwa eine begrenzende Wand, so wird hierfür $n_1 = n_2 = 0$, also dann überhaupt $n_1 v_1 u_1 + n_2 v_2 u_2 = 0$, von der einen Substanz diffundirt nach einer Richtung ebenso viel wie von der anderen nach der entgegengesetzten. Man bekommt dann aber aus den Gleichungen unter 43_2)

$$46) \quad \begin{cases} c \dfrac{\partial n_1}{\partial x} + n_1 u_1 = 0, \\ c \dfrac{\partial n_2}{\partial x} + n_2 u_2 = 0, \end{cases}$$

welche eben das Fick'sche Elementargesetz darstellen. Aus diesen Gleichungen und den Gleichungen 44) folgt dann für jedes der n

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2},$$

indem $c = -D$ gesetzt ist, also die Grundgleichung 1) der Diffusion, da n der Concentration proportional ist.

Die Bedingung $n_1 v_1 u_1 + n_2 v_2 u_2 = 0$ stellt Stefan als nothwendig für die Gültigkeit der Fick'schen Gleichungen auf. Es ist physikalisch etwas unbequem anzunehmen, dass eine so wichtige Bedingung an die Existenz einer die Diffusion absolut hindernden Begrenzung innerhalb des Gemisches gebunden sein soll, wenngleich eine solche immer vorhanden ist. Das ist auch gar nicht nöthig, denn da 45) nur angiebt, dass $n_1 v_1 u_1 + n_2 v_2 u_2$ von x unabhängig ist, bleibt sie noch von der Zeit abhängig, also wäre die selbstverständliche Annahme zu machen, dass irgend wann keine Diffusion stattfindet, indem dabei $n_1 = n_2 = 0$ ist, oder dass die Diffusion nicht von Ewigkeit her dauert und es irgend wann Stellen gegeben hat oder giebt, zu denen sie noch nicht gelangt ist. Das genügt schon.

Wir werden von dieser Theorie noch später Gebrauch zu machen haben.

61. Specifische Wärme und innere Arbeit der Flüssigkeiten.

Die specifische Wärme der Flüssigkeiten, wie sie durch die bekannten Methoden ermittelt wird, ist anscheinend eine sehr complicirte Function des Zustandes derselben. Auch abgesehen von dem Theil, der zur unvermeidlichen Verdampfung verwendet wird, hat die einer Flüssigkeit zugeführte Wärme sie zu dehnen, und dabei den auf der Flüssigkeit lastenden Druck sowie die Molekularkräfte zu überwinden.

Das giebt bereits zwei Arbeiten, eine äussere und eine innere Arbeit. Ferner treten mit Temperaturänderungen auch Aenderungen in der Beschaffenheit der Molekularaggregate ein, indem zu einer Gruppe zusammengetretene Molekeln sich wieder trennen; sodann auch Aenderungen innerhalb der einzelnen Molekeln, also Dissociation der Molekeln und Dissociation der Atome (oder Ionen) in den Molekeln, was wiederum zu zwei, inneren, Arbeiten führt. Zuletzt haben wir noch die Temperaturerhöhung durch Vermehrung der durchschnittlichen mittleren lebendigen Kraft der Molekularbewegung. Alle diese inneren Arbeiten können noch zudem in den Oberflächenschichten ganz anders ausfallen als in der Masse selbst. Ferner können von den bezeichneten Arbeiten einige mit wachsender Temperatur wachsen, andere können stetig abnehmen, wieder andere mögen erst wachsen, dann abnehmen, oder erst abnehmen, dann wachsen u. s. f. So wächst die äussere Arbeit bei Wasser über 4^0 C. und allen anderen Flüssigkeiten stetig an. Die Arbeit zur Ueberwindung der Molekularkräfte kann stetig abnehmen, die zur Dissociirung der Molekulargruppen kann erst wachsen und dann wieder abnehmen (letzteres muss sogar zuletzt eintreten), und wie sich die Dissociation der Atomgruppen verhalten wird, lässt sich überhaupt nicht übersehen. Man darf daher kaum erwarten, für diese experimentell ermittelte specifische Wärme einfache, allgemein gültige Beziehungen zu den den Zustand bestimmenden Variabeln (z. B. zur Temperatur) finden zu können. Es mögen von den aufgestellten Beziehungen manche in der That zutreffen, aber nicht für die beobachtete specifische Wärme, so dass eine Prüfung an der Hand der Erfahrung gegenwärtig nicht möglich ist.

Auch darf es nicht Wunder nehmen, wenn Gesetzen, welche für eine Flüssigkeit ermittelt sind, von Beobachtungen an einer anderen Flüssigkeit widersprochen wird. Man weiss z. B., dass die beobachtete specifische Wärme bei vielen Flüssigkeiten mit wachsender Temperatur zunimmt, die zugeführte Wärme hat bei diesen Flüssigkeiten mehr und mehr innere, nicht in Temperaturerhöhung zum Vorschein kommende Arbeit zu leisten; bei Quecksilber aber nimmt diese Wärme mit wachsender Temperatur ab; das bedeutet, dass die vorbezeichnete innere Arbeit mit wachsender Temperatur immer geringer wird, vielleicht indem die Molekular- und Atomdissociation sehr rasch beendet wird (es sei daran erinnert, dass Hg-Dampf schon als einatomig, also nicht mehr dissociirbar angesehen wird).

Wir sprechen zunächst von der specifischen Wärme bei constantem Druck.

Die wichtigste Beziehung ist die zur Temperatur, für welche sie gelten soll, und man muss sagen, dass diese Beziehung eigentlich für keine Flüssigkeit mit wirklich hinreichender Sicherheit bekannt ist. Der Hauptmangel liegt darin, dass die wahre specifische Wärme als solche nicht bestimmt, sondern aus der sogenannten mittleren speci-

fischen Wärme errechnet wird. Hierzu wird eine mathematische Interpolationsformel, welche für diese mittlere specifische Wärme den Beobachtungen angepasst ist, verwendet. Ich habe schon Seite 16 gezeigt, zu wie verschiedenen Ergebnissen man für die wahre specifische Wärme gelangt, wenn man Interpolationsformeln verschiedener Art benutzt, selbst wenn diese Formeln die mittlere specifische Wärme gleich gut darstellen. Dieses ist so klar, dass hierüber kaum ein Wort zu verlieren sein sollte. Wenn z. B. die mittlere specifische Wärme, bestimmt zwischen verschiedenen Temperaturgrenzen t_1/t_2, t_1/t_2', t_1/t_2'' u. s. f., wobei $t_2 > t_2' > t_2''$ u. s. f. sich als stetig wachsend findet, so kann die wahre specifische Wärme gleichwohl an verschiedenen Stellen abnehmen, ohne dass dieses in einer Interpolationsformel für die mittlere specifische Wärme zum Vorschein zu kommen braucht. In einer solchen Formel ist die Abnahme durch das überwiegende Anwachsen ausgeglichen; sie enthält nicht die etwaige Abnahme für gewisse Temperaturen und stellt dafür das Anwachsen für andere Temperaturen als unbedeutender vor, denn es thatsächlich ist. Dazu kommt die Schwierigkeit der experimentellen Untersuchung, die sehr gross ist, wie aus der Unzahl von Correctionen, die man nach und nach einzuführen sich gezwungen gesehen hat, erhellt.

Das berühmteste Beispiel ist das der specifischen Wärme des Wassers, für welche nunmehr sehr viele Bestimmungen vorliegen [1]), wodurch aber gleichwohl ein abschliessendes Ergebniss noch nicht erzielt ist. Zuerst glaubte man, dass diese specifische Wärme mit wachsender Temperatur abnehme. Regnault's bekannte Bestimmungen führten dann zu dem Ergebniss, dass im Gegentheil eine beständige Zunahme stattfinde gemäss der Formel

$$c_p = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2,$$

wofür nach Bosscha's Berechnung der Regnault'schen Beobachtungen einfacher zu setzen ist

$$c_p = 1 + 0{,}00022\,t.$$

Pfaundler und Plattner fanden ein viel bedeutenderes Ansteigen bis zu 10°, als selbst die Bosscha'sche Formel angiebt, ebenso Hirn, Jamin und Amaury, v. Münchhausen, Frl. Stamo, nach deren Untersuchung gar $c_p = 1 + 0{,}001255\,t$ sein sollte, Henrichsen, Baumgarten, Cerosa, der für höhere Temperaturen die grösste Variabilität ermittelte, nämlich $c_p = 1 + 0{,}00111\,t + 0{,}000006\,t^2$. Weitere Untersuchungen von Rowland, Velten, Dieterici, Bartoli und Stracciati führten dann zu dem Ergebniss, dass die Abhängigkeit von der Temperatur viel verwickelter ist als man früher annahm. Aus Rowland's Beobachtungen und seinen eigenen glaubte Dieterici

[1]) Wegen der Literatur sei auf die verschiedenen Lehrbücher für Physik verwiesen.

schliessen zu dürfen, dass die specifische Wärme von 0 bis 10° linear mit wachsender Temperatur abnimmt, von 10 bis 30° weiter abnimmt, aber nicht nach einer linearen Function, sondern langsamer als die Temperatur wächst, über 30 sollte die specifische Wärme wieder anwachsen. Die Zahlen Dieterici's sind:

t °C.	c_p	t °C.	c_p	t °C.	c_p
0	1,0000	40	0,9934	80	1,0182
10	0,9943	50	0,9995	90	1,0244
20	0,9893	60	1,0057	100	1,0306
30	0,9872	70	1,0120		

Die zwischen 0 und 30° stattfindende Abnahme giebt Regnault's Formel nicht wieder, dafür stellt sie auch das stärkere spätere Anwachsen nicht dar. Bartoli's und Stracciati's Versuche ergaben die Abnahme nur bis 20° etwa. Sie stellten ihre Beobachtungen bis 35° C. dar durch die Formel [1])

$$c_p = 1{,}006630 + 0{,}000593962\,t + 0{,}000004338\,65\,t^2 + 0{,}000000425\,52\,t^3 - 0{,}000000002819\,t^4,$$

woselbst als Einheit der Werth für 15° C. gilt. Ihre Formel ist complicirt genug. Eine Bestätigung für die Richtigkeit sehen sie in Folgendem. Berechnet man mit derselben die Werthe von c_p für unterkühltes Wasser, so findet man bis $-10°$ mit c_p bei 0° als Einheit

$t =$	0°	−1	−2	−3	−4	−6	−8	−10
$c_p =$	1,0000	1,0006	1,0012	1,0018	1,0024	1,0036	1,0044	1,0059

also wesentlich proportional nach unten wachsende Zahlen. Nach Martinetti's unmittelbaren Bestimmungen soll für diese Temperaturen sein

$t =$	0°	−1	−2	−3	−4	−6	−8	−10
$c_p =$	1,0000	1,0005	1,0010	1,0015	1,0020	1,0031	1,0041	1,0051

in guter Uebereinstimmung mit den oben aus der Formel extrapolirten Zahlen. Demnach würde die specifische Wärme des Wassers mindestens von $-10°$ ab bis $+20°$ mit wachsender Temperatur ständig abnehmen.

Unter Zusammenfassung aller letztgenannten Ermittelungen hat Winkelmann die Formel abgeleitet [2])

$$c_p = 1 - 0{,}000684\,t + 0{,}00001092\,t^2.$$

[1]) Grätz, Physikalische Revue, Bd. I, S. 320.
[2]) l. c., S. 338.

Diese Formel ergiebt

t ° C.	c_p	t ° C.	c_p	t ° C.	c_p
0	1,0000	40	0,9907	80	1,0164
10	0,9944	50	0,9939	90	1,0283
20	0,9910	60	0,9992	100	1,0424
30	0,9898	70	1,0069		

Zahlen, die noch stärker variabel sind als die Dieterici'schen. Das Minimum liegt bei 31°. Bei 60° etwa ist die specifische Wärme so gross wie bei 0°, sie nimmt also zwischen 0 und 31° langsamer ab als sie nachher anwächst. Unterhalb 0° würde sie mit fallender Temperatur stetig weiter wachsen; und zwar so bedeutend, dass sie bei — 10° grösser wäre als bei + 71°.

Das ist viel mehr, als Martinetti's Beobachtungen ergaben und wahrscheinlich ist das Geltungsbereich der Winkelmann'schen Formel nach unten nicht über — 5°, nach oben nicht über 60 bis 70° auszudehnen. Auffallend und sehr bemerkenswerth ist, dass das Minimum der specifischen Wärme, also auch das Minimum der inneren nicht kinetischen Arbeit auf dieselbe Temperatur fällt, für welche auch das Verhalten des Reibungscoëfficienten eine Umkehrung erfahren soll (vergl. S. 86).

Von einer anderen Berechnungsweise auf Grund thermodynamischer Erwägungen wird später die Rede sein.

Ständig abnehmen soll nach Winkelmann und Anderen die specifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur, worauf schon früher hingewiesen worden ist. Als Formel wird gegeben

$$c_p = 0{,}033266 - 0{,}0000092\,t.$$

Bei allen sonst noch untersuchten Flüssigkeiten — und ihre Zahl ist sehr gross — nimmt die specifische Wärme dagegen ständig zu, ohne innerhalb der betreffenden Temperaturintervalle irgend ein Minimum aufzuweisen, und fast immer soll es genügen, eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur anzunehmen. Das würde besagen, dass nur bei Quecksilber und Wasser innerhalb bekannter Temperaturintervalle die nicht kinetische innere Arbeit mit wachsender Temperatur zuerst abnimmt, um später, bei Wasser sicher, bei Quecksilber möglicher Weise, wieder zuzunehmen. Bei allen anderen Flüssigkeiten nimmt sie fortdauernd zu.

Ueber die specifische Wärme im kritischen Zustande habe ich bereits im ersten Bande gesprochen (S. 445 ff.), auch über die herrschende missverständliche Auffassung, wonach diese Wärme unendlich gross sein muss. De Heen hat einige Flüssigkeiten daraufhin untersucht. Er macht folgende Angaben:

Aether		Amylen		Aethylbromür	
t °C.	c	t °C.	c	t °C.	c
140	0,822	130	1,060	195	0,616
150	0,847	140	1,063	200	0,633
160	0,906	150	1,214	205	0,638
170	1,000	160	1,410	210	0,618
175	1,021	165	1,478	215	0,852
180	1,041	170	1,500	220	0,233
185	0,547	175	0,773	225	0,288
190	0,492	180	0,635	230	0,264
200	0,410	190	0,586	235/240	0,252
210	0,305	200	0,554	—	—
220/225	0,310	210	0,544	—	—
—	—	220	0,633	—	—
—	—	230/235	0,610	—	—

Die Maxima liegen in der Nähe von 180°, 165°, 215°. Als kritische Temperaturen werden angegeben [1])

Aether . . . . $t' =$ zwischen 188 und 196° C.
Amylen . . . . $t' = 201°$ C.
Aethylbromür . . $t' = 226°$ C.

Die kritischen Temperaturen sind sämmtlich höher als die Temperaturen, auf welche das Maximum der specifischen Wärme fällt. Das mag in der besonderen Versuchsanordnung und Berechnungsweise de Heen's begründet sein. Nichts jedoch deutet nur entfernt auf ein übermässiges Ansteigen beim kritischen Zustande hin, geschweige auf ein Unendlichwerden. Doch bedingt der Durchgang durch die kritische Temperatur zweifellos einen starken Abfall der specifischen Wärme. Nachher muss wieder ein Ansteigen stattfinden, das in den obigen Zahlen auch zu erkennen ist. Welche Bedeutung die specifische Wärme im kritischen Zustande überhaupt hat, und warum sie mit der gewöhnlich so genannten specifischen Wärme bei constantem Druck nicht gleichgestellt werden darf, ist in Band I, Seite 445 ff. auseinandergesetzt.

Es ist dann noch von Eilhard Wiedemann auf zweierlei aufmerksam gemacht [2]). Aus der Zusammenstellung [3])

[1]) Tabellenwerk von Landolt und Börnstein, bezw. Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 673 ff.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 2, S. 213.
[3]) Sie ist hier etwas erweitert.

$$c_p = (c_p)_0 + 2\alpha t$$

Substanz	Dampf		Flüssigkeit	
	$(c_p)_0$	α	$(c_p)_0$	α
Chloroform	0,1341	0,000 067 7	0,232 35	0,000 050 7
Schwefelkohlenstoff . . .	0,1315	0,000 096 3	0,235 23	0,000 081 5
Aethylbromid	0,1354	0,000 178 0	—	—
Aether	0,3725	0,000 426 8	0,529 01	0,000 295 8
Aceton	0,2984	0,000 386 9	0,506 4	0,000 396 5
Essigäther	0,2738	0,000 435 0	0,527 41	0,000 523 2
Benzin	0,2237	0,000 511 4	0,379 80	0,000 720 0
Aethylalkohol	—	—	0,5475	0,001 130
Terpentinöl	—	—	0,4106	0,000 619
Jodäthyl	—	—	0,1616	0,000 825
Cyanäthyl	—	—	0,5086	0,001 268
Chlorkohlenstoff	—	—	0,1980	0,000 091
Petrolen	—	—	0,4172	0,000 899

schliesst er erstens, dass Substanzen, welche in flüssigem Zustande eine grosse specifische Wärme haben, eine solche auch im gasförmigen besitzen, und zweitens, dass die Abhängigkeit von der Temperatur wenig durch den Aggregatzustand bedingt ist, und dass sie mit der Grösse der specifischen Wärme zunimmt. Beide Schlüsse werden durch die Angaben in der obigen Zusammenstellung ziemlich gut bestätigt.

de Heen [1]) glaubt den ersten Schluss allgemein fassen zu dürfen und stellt den Satz auf, dass die Differenz der specifischen Wärme im flüssigen und gasförmigen Zustande von der Temperatur unabhängig ist. Hierfür giebt er einen aus der Thermodynamik abgeleiteten Beweis. Abgesehen davon, dass der Satz durch die obigen Angaben nicht bewahrheitet wird, scheint mir auch der Beweis nicht einwandfrei zu sein. Bei der Wichtigkeit der Sache muss darauf eingegangen werden. Er denkt sich eine Flüssigkeit von 0°, verdampft von ihr einen Theil und bringt den Dampf auf t^0. Die zuzuführende Wärmemenge setzt er gleich $\varrho_0 + (c_p)_d t$, woselbst ϱ_0 die innere Verdampfungswärme bei 0° und $(c_p)_d$ die mittlere specifische Wärme des Dampfes zwischen 0° und t^0 ist. Dieselbe Flüssigkeit erwärmt er von 0° auf t^0 und verdampft nun den gleichen Theil. Für die entsprechende Wärmemenge nimmt er an $\varrho_t + (c_p)_f t$, und diese beiden Wärmemengen setzt er gleich; also

$$1) \qquad \varrho_0 + (c_p)_d t = \varrho_t + (c_p)_f t.$$

Aber diese Gleichung ist bekanntlich nur angenähert richtig. Indem er aber in derselben nach einer Theorie, auf die wir später

[1]) Theorie des liquides II, p. 45 ff.

noch zu sprechen kommen,

$$\varrho_t = \varrho_0 (1 - 1{,}333\,\beta t)$$

setzt, woselbst β der Ausdehnungscoëfficient des Dampfes ist, erhält er

$$(c_p)_f - (c_p)_d = 1{,}333\,\beta\,\varrho_0,$$

also von t unabhängig (falls β von t unabhängig ist). An der Hand von Formeln für c_p und folgender Werthe für ϱ_0 und β für die gleichen Substanzen

$\varrho_0 =$	62,44	82,79	—	86,48	131,63	—	109
$\beta =$	0,001107	0,001126	—	0,001 51	0,001 348	—	0,001 17

giebt er folgende Vergleichung zwischen den beobachteten und den nach obiger Formel berechneten Werthen für $(c_p)_f - (c_p)_d$

$(c_p)_f - (c_p)_d$ beobachtet	0,112	0,139	—	0,197	0,243	—	0,191
$(c_p)_f - (c_p)_d$ berechnet	0,092	0,129	—	0,174	0,237	—	0,170

Die berechneten Werthe sind zwar sämmtlich kleiner als die beobachteten, gleichwohl wäre die Uebereinstimmung eine sehr gute. Indessen hat de Heen bei den als beobachtet angegebenen Zahlen von vornherein die Abhängigkeit von der Temperatur ausser Acht gelassen, die Gleichung gilt also nur für 0°. Sie ist aber auch nach dieser Beschränkung interessant genug, wenngleich ihre Ableitung aus der Thermodynamik als ungenau bezeichnet werden muss. In Wahrheit hat man

Chloroform	$(c_p)_f - (c_p)_d =$	$0{,}098\,2 - 0{,}000\,034\,0\,t$
Schwefelkohlenstoff. .	„ =	$0{,}103\,7 - 0{,}000\,029\,6\,t$
Aether	„ =	$0{,}156\,5 - 0{,}000\,262\,0\,t$
Aceton	„ =	$0{,}208\,0 + 0{,}000\,019\,2\,t$
Essigäther	„ =	$0{,}253\,6 + 0{,}000\,176\,4\,t$
Benzin	„ =	$0{,}156\,1 + 0{,}000\,417\,2\,t.$

Irgend ein Gesetz lässt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten, die Differenzen der Temperaturglieder sind bald positiv, bald negativ und im Uebrigen von derselben Grössenordnung wie die Temperaturglieder selbst, also keineswegs zu vernachlässigen. Uebrigens sind die zuletzt angegebenen Werthe für den constanten Theil der Differenzen fast durchgängig kleiner, als die nach de Heen's Formel berechneten. Man wäre versucht, de Heen's Formel, welche, wie oben angegeben, nur für 0° verificirt ist, da ja diese Temperatur ganz willkürlich ist, zu verallgemeinern und zu setzen:

2) $$(c_p)_f - (c_p)_d = 1{,}333\,\beta\,\varrho\,,$$

wo nun ϱ für irgend eine Temperatur gelten würde. Es ist nun für:

Chloroform	$r =$	$67{,}0 - 0{,}085\,19t - 0{,}000\,144\,4\,t^2$
Schwefelkohlenstoff .	$r =$	$89{,}5 - 0{,}065\,3\,t - 0{,}001\,097\,6\,t^2 + 0{,}000\,003\,524\,t^3$

Aether . . . . . $r = 93{,}5 - 0{,}108\,2\,t - 0{,}000\,503\,3\,t^2$
Aceton . . . . . $r = 139{,}9 - 0{,}272\,87\,t + 0{,}000\,157\,1\,t^2$

Formeln, von denen wenigstens die drei ersten anscheinend zu Gunsten der Verallgemeinerung sprechen.

Diejenige Formel der Thermodynamik, welche die specifischen Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit enthält, ist die unter 23_3) auf S. 428 des ersten Bandes meines Buches gegebene:

$$3) \qquad c_f - c_d = -\vartheta \frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta}.$$

Vielleicht hat de Heen auch an diese Formel gedacht. Aber diese specifischen Wärmen gelten nicht für constanten Druck, sondern im Gegentheil für variablen Druck (und variable Dichte), da der Dampf gesättigt zu halten ist. Ferner kann man die Gleichung, selbst wenn man $c_f - c_d$ als constant ansieht, nicht auf die de Heen'sche Form bringen.

Beim Uebergange vom flüssigen zum gasförmigen Zustande verkleinert sich, wie wir sahen, die specifische Wärme, wenigstens zunächst. Gleiches findet statt beim Uebergang zum starren Zustande, so haben wir [1]):

Substanz	Specifische Wärme	
	fest	flüssig
Brom	0,084 32	0,105 13
Quecksilber	0,031 36	0,033 32
Wasser	0,489	1,000
Zinn	0,056 2	0,063 7
Blei	0,031 4	0,040 2
Benzol	0,319	0,321 7
Naphtalin	0,399 2	0,482 4
Thymol	0,462 4	0,566 5

Hierzu ist noch zu bemerken, dass die specifische Wärme der starren Substanzen mit der Temperatur wächst, beim Uebergang in den flüssigen Zustand haben diese Substanzen also schon die grösste specifische Wärme. Demnach geschieht dieser Uebergang anders als der der Flüssigkeiten in den dampfförmigen Zustand. Freilich sind diese Uebergänge physikalisch auch nicht mit einander zu vergleichen.

Endlich ist noch zu bemerken, dass für erhebliche Temperaturintervalle nach Hirn eine einfache Darstellung nicht mehr genügt.

[1]) Müller, Lehrbuch der Physik 1896, Bd. 2, S. 588.

Seine Formeln, aus Versuchen bis zu 160° abgeleitet, enthalten Glieder bis zur dritten Potenz der Temperatur, davon sind in allen von ihm untersuchten Flüssigkeiten — Alkohol, Aether, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl — die Coëfficienten der ersten und dritten Potenz positiv, dagegen findet sich der Coëfficient der zweiten Potenz stets negativ, was wohl kein Zufall sein wird und darauf schliessen liesse, dass für c_p als Function von t eine besondere Darstellung existirt, die, nach Potenzen von t entwickelt, wie etwa die Function $\frac{1}{a + bt}$, Glieder mit alternirendem Zeichen ergiebt.

Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Flüssigkeiten vom Druck sind unmittelbare Untersuchungen nicht bekannt (höchstens kommen die eben genannten von Hirn in Frage und die vorerwähnten von de Heen). Indessen hat G. Tammann versucht, diese Abhängigkeit rechnerisch zu ermitteln [1]). Nach Gleichung 68) auf S. 88 des ersten Bandes dieses Werkes ist

$$4) \qquad \frac{\partial c_p}{\partial p} = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}\right)_p.$$

Kann man die Grösse rechts für constante Temperatur als Function von p darstellen, so giebt die Integration c_p als Function von p, deren Factoren dann noch Functionen von ϑ sein können und werden. Es ist dasselbe Verfahren, das nach Bd. I, S. 461, Wittkowski zur Lösung der entsprechenden Aufgabe für Gase eingeschlagen hat. Tammann berechnet für Wasser aus den Beobachtungen Amagat's (S. 34) für v als Function von ϑ bei den verschiedenen Drucken bis 1000 Atmosphären quadratische Formeln $A + a\vartheta + b\vartheta^2$, es ist dann $\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2} = 2b$ und dieses $2b$ stellt er hierauf als Function des Druckes dar. Er findet, dass diese Function immer linear angenommen werden kann, also $2b = f + gp$; die Factoren f und g sind dann wiederum Functionen der Temperatur. So ergiebt sich ihm

$$\begin{aligned} &\text{für } 5^0\text{:} \quad c_p = c_1' - (979p - 0{,}303p^2)\,10^{-7}, \\ &\text{„ } 20^0\text{:} \quad c_p = c_1'' - (620p - 0{,}170p^2)\,10^{-7}, \\ &\text{„ } 50^0\text{:} \quad c_p = c_1''' - (522p - 0{,}154p^2)\,10^{-7}. \end{aligned}$$

Die c_1 bedeuten die specifische Wärme bei Atmosphärendruck und der jeweiligen Temperatur. Die Factoren werden mit wachsender Temperatur stetig kleiner, jedoch jedenfalls nicht proportional einer linearen Function. Zunächst fällt die specifische Wärme mit wachsendem Druck und erreicht ein Minimum bei 1600, 1820, 1792 Atmosphären, dann steigt sie. Wie weit man die Gleichungen fortsetzen darf, lässt sich nicht sagen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 18, S. 629 ff.

Gäbe es ein Temperaturintervall, für welches v als lineare Function der Temperatur sich darstellen liesse, so müsste $\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0$ und c_p unabhängig vom Drucke sein. Ferner ist bei allen Flüssigkeiten, die ein Dichtemaximum haben, für die Temperatur dieses Maximums $\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}$ positiv, also $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ negativ, woraus folgt, dass für die Drucke der Dichtemaxima c_p stetig fällt. Bei den Dichteminimis dagegen wäre $\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}$ negativ und $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ positiv, für die zugehörigen Drucke würde c_p stetig wachsen.

Die zunächst eintretende Abnahme von c_p mit wachsendem p lässt sich mit den Zustandsgleichungen von van der Waals und Clausius ganz gut vereinigen, denn nach van der Waals' Gleichung wäre

$$5) \quad J\frac{\partial c_p}{\partial p} = \vartheta \frac{2Rc(v-3b)}{v^4\left(p-\frac{Rc(v-2b)}{v^3}\right)^2}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$

$$= \vartheta \frac{Rc(v-3b)}{v^4\left(p-\frac{Rc(v-2b)}{v^3}\right)^2}\cdot\frac{R}{\left(p-\frac{Rc(v-2b)}{v^3}\right)}.$$

Soll c_p zuerst abnehmen, so muss $v < 3b$ sein, d. h. kleiner als das kritische Volumen (Bd. I, S. 418), was ja von vornherein feststeht. Aber freilich müsste danach die specifische Wärme der Flüssigkeiten oberhalb desjenigen Punktes, für den das Dichtemaximum eintritt, immer mit wachsendem Druck abnehmen, was den Tammann'schen Berechnungen für Wasser nicht entspricht. Die Clausius'sche Gleichung führt zu einer sehr complicirten Beziehung, nämlich es ist

$$6) J\frac{\partial c_p}{\partial p} = -\frac{\frac{2R^2c}{(v-b)(v+\beta)^2} - \frac{4R^2c}{(v+\beta)^3} + p^2}{\left[\left(p\vartheta + \frac{Rc}{(v+\beta)^2}\right)\frac{1}{v-b} - \frac{2Rc}{(v+\beta)^3}\right]^2}\cdot\frac{\vartheta}{v-b}$$

$$- \frac{2cN^{-1}\vartheta}{\vartheta^2(v-b)(v+\beta)^3}\left\{\vartheta\frac{3b+2\beta-v}{v+\beta}\left(\frac{1}{v-b}+\frac{c}{v^2(v+\beta)^2}\right)^2\right.$$

$$\left. - \left(2-\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)\right\}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p,$$

woselbst (Bd. I, S. 407)

$$N = \left(\frac{1}{v-b} + \frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)^2$$

ist. Das Glied rechts in der ersten Zeile ist, abgesehen vom Zeichen, positiv. Da jedoch unterhalb des kritischen Zustandes $v < 3b + 2\beta$ ist, so ist im Factor $\{\ \}$ das erste Glied positiv, ebenfalls ist stets das zweite Glied positiv, somit kann dieser Factor beliebig positiv oder negativ sein. Schon deshalb präjudicirt die Clausius'sche Gleichung nichts, es kann c_p mit wachsendem p zunehmen oder abnehmen.

Was die Beziehung zur chemischen Constitution anbetrifft, so hat Reis[1]) die sogenannte Molekularwärme untersucht, d. h. die Grösse $c'_p = mc_p$. Er berechnete die mittleren Werthe $\overline{c'_p}$ von c'_p zwischen 20° und dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit und fand so, dass in der Reihe der Alkohole die Zunahme um ein CH_2 einer Zunahme der $\overline{c'_p}$ um durchschnittlich den gleichen Betrag entsprach, ebenso für die Reihe der organischen Säuren für die gleiche Zunahme um je ein CH_2, jedoch von anderer Höhe. Eine CH_2-Molekel würde also für alle Alkohole und alle Säuren den nämlichen thermischen Werth haben, wenn auch in den Alkoholen einen anderen als in den Säuren. Entsprechendes gilt für Aldehyde, bei denen die Zunahme für ein CH_2 näher derjenigen bei den Säuren steht als bei den Alkoholen. Sodann bei organischen Chloriden und aromatischen Verbindungen, die wieder den Aldehyden nahe stehen. Isomere Verbindungen haben nahezu gleiche Molekularwärmen, ebenso entsprechende Halogene. Die umstehende Zusammenstellung dient zur Klarstellung.

Die $\Delta\overline{c'_p}$ geben die Differenzen. Man sieht, dass die Beobachtungen den obigen Feststellungen ziemlich gut entsprechen, dass jedoch auch erhebliche Ausnahmen von der Regel vorhanden sind, namentlich in der Reihe der isomeren Verbindungen, so dass auch in ihnen dem CH_2 nicht immer gleiche thermische Bedeutung zuzuschreiben sein würde. Zu entsprechenden Ergebnissen ist de Heen gelangt, dessen Untersuchungen jedoch später nach anderer Richtung zu discutiren sind.

Schiff hat dagegen ermittelt[2]), dass „Isomerie und Molekulargewicht auf die Grösse der specifischen Wärme ohne Einfluss zu sein scheinen". Dagegen lässt sich „der Gang der specifischen Wärme (mit der Temperatur) in einer jeden homologen Reihe oder Gruppe zusammengehöriger Verbindungen durch eine einzige gerade Linie oder durch eine Anzahl paralleler gerader Linien darstellen". Eine Zusammenstellung der die letztere wichtige Behauptung stützenden Beobachtungsergebnisse findet der Leser in der unten citirten Abhandlung des genannten Forschers, hier sei nur Folgendes erwähnt. Stellt man c_p dar durch

$$c_p = a + bt,$$

so ist c_p z. B. für alle Fettsäuren ($C_n H_{2n} O_2$) gleich, nämlich $c_p = 0{,}4416 + 0{,}000\,88\,t$. Bei den Chloracetaten, Dichloracetaten und Trichlor-

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 13, S. 447.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 1, S. 388.

Substanz	Formel	$\overline{c'_p}$	$\Delta\overline{c'_p}$
1. Alkohole.			
Methylalkohol	CH_4O	20,0	
Aethylalkohol	C_2H_6O	30,3	9,3
Propylalkohol	C_3H_8O	40,5	10,2
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	50,9	10,4
Amylalkohol	C_5H_2O	60,5	9,6
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	87,5	$3 \times 9{,}0$
2. Säuren.			
Ameisensäure	CH_2O_2	24,2	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	31,6	7,4
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	47,4	$2 \times 7{,}9$
Isobuttersäure	$C_4H_9O_2$	47,6	0
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	56,0	8,4
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	65,6	9,6
3. Aldehyde.			
Propylaldehyd	C_3H_6O	32,6	
Valeral	$C_5H_{10}O$	47,7	$2 \times 7{,}5$
Oenanthol	$C_{17}H_{14}O$	62,9	$2 \times 7{,}6$
4. Chloride.			
Acetylchlorid	C_2H_3OCl	27,9	
Propionylchlorid	C_3H_5OCl	34,6	6,7
Butyrylchlorid	C_4H_7OCl	42,2	7,6
Valeralchlorid	C_5H_9OCl	50,4	8,2
5. Aromatische Substanzen.			
Benzol	C_6H_6	33,6	
Toluol	C_7H_8	41,8	7,5
Aethylbenzol	C_8H_{10}	48,8	7,5
Mesitylen	C_9H_{12}	56,8	8,0
6. Isomere Verbindungen.			
Propylaldehyd	C_3H_6O	32,6	0
Aceton	C_3H_6O	32,6	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	47,4	0,2
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	47,6	
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	49,8	6,2
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	56,0	
Allylalkohol	C_3H_6O	38,1	5,5
Propylaldehyd	C_3H_6O	32,6	
7. Halogene.			
Propylchlorid	C_3H_7Cl	31,6	0,7
Propylbromid	C_3H_7Br	32,3	2,0
Propyljodid	C_3H_7J	34,3	
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	38,4	1,2
Brombenzol	C_6H_5Br	39,6	

acetaten des Methyls, Aethyls, Propyls und Allyls ist wenigstens die Grösse b allen gemeinschaftlich ($b = 0{,}000\,38$), während die Grösse a für sie verschieden ist, ebenso bei den Succinaten ($b = 0{,}000\,66$), Benzoaten ($b = 0{,}000\,75$), Oxalaten ($b = 0{,}000\,66$, wie bei den Succinaten), Fettsäuren ($b = 0{,}001\,418$, für Ameisensäure dagegen $b = {}^1/_2 \times 0{,}001\,418$), aromatischen Verbindungen ($b = 0{,}001\,043$) u. s. f.

Auf einen Widerspruch zwischen den Beobachtungen von Schiff und gewissen Folgerungen aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung für den kritischen Zustand macht Winkelmann aufmerksam [1]). Da jedoch, wie wir wissen, die genannte Gleichung die Verhältnisse im kritischen Zustande nicht hinreichend darstellt, können die Beobachtungen gleichwohl zutreffend sein.

Neben der specifischen Wärme bei constantem Druck käme die bei constantem Volumen, c_v, in Frage. Aber hierüber ist experimentell unmittelbar so gut wie nichts ermittelt. In nicht zu hohen Temperaturen kann man $c_p = c_v$ ansetzen. Bei Flüssigkeiten, welche ein Dichtemaximum haben, muss für die betreffende Temperatur $c_p = c_v$ sein. Nach Gleichung 61) auf S. 87 des ersten Bandes dieses Werkes haben wir

$$7) \qquad c_p - c_v = \frac{\vartheta}{J} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Da $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ nicht unendlich wird, haben wir für $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$ auch $c_p = c_v$. Bei Wasser wären hiernach unter Atmosphärendruck bei 4° C. die specifischen Wärmen einander gleich. Setzt man

$$8) \qquad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta},$$

so wird auch

$$9) \qquad c_p - c_v = - \frac{\vartheta}{J} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}.$$

Das Zeichen von $c_p - c_v$ hängt also nur ab von dem Zeichen von $\frac{\partial v}{\partial p}$, welches negativ ist, so dass $c_p - c_v$ positiv sein muss, was auch selbstverständlich ist. Ferner nimmt nach Versuchen von Amagat und vielen Anderen $\frac{\partial v}{\partial p}$ mit wachsender Temperatur bei Wasser bis zu 60° C. etwa stetig ab, um dann wieder anzuwachsen (S. 34), dar-

[1]) Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 357 f.

aus folgt, dass $c_p - c_v$ von 4° bis zu 60° etwa unter allen Umständen zunehmen muss. Unter 4° könnte es abnehmen, ebenso über 60°, das erstere, weil $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ abnimmt, das zweite, weil $\frac{\partial v}{\partial p}$ zunimmt. Bei Flüssigkeiten, die kein Minimum der Compressibilität haben, lässt sich nichts voraussagen. Nun sind bei Wasser c_p und c_v gleich bei 4°, da ferner c_p fällt bis zu Temperaturen in der Nähe von 31° oder 30°, so muss auch c_v fallen, und zwar stärker als c_p, weil $c_p - c_v$ immer positiv bleiben muss. Ueber 30° hinaus steigt c_p, c_v kann ebenfalls steigen oder weiter fallen.

Dieterici[1]) hat diese Verhältnisse für Wasser zahlenmässig näher untersucht. Mit Hülfe der bekannten Angaben für Ausdehnung und Compression hat er die in Gleichung 9) rechts stehende Grösse für verschiedene Temperaturen berechnet; sie stellt die Arbeit bei der Ausdehnung des Wassers in Folge Temperaturerhöhung dar. Er findet diese Grösse $\delta = c_p - c_v$ sehr klein bei 0° C. (0,000 4 Gramm-Calorien), selbstverständlich gleich Null bei 4°, hierauf erst langsam, dann immer rascher ansteigend bis zu 100°, wo sie 0,12 Grammcal. erreicht. Setzt man nun $c_p = c_v + \delta$, so geben die calorimetrischen Ermittelungen für die specifische Wärme nicht sowohl c_p, als vielmehr $c_v + \delta$ und da man δ für die verschiedenen Temperaturen kennt, so vermag man auf diese Weise c_v zu berechnen. Dieterici findet auf diese Weise, dass c_v für Wasser von 0° ab mindestens bis zu 100° und höchst wahrscheinlich bis zu noch viel höheren Temperaturen ständig abnimmt. Die Schlussformel, die er giebt, lautet:

$$c_v = 0{,}999\,6\ (1 - 0{,}000\,62\,t - 0{,}000\,004\,2\,t^2),$$

c_p bei 0° gleich 1 gesetzt. Hiernach hätten wir für die specifischen Wärmen und das Verhalten der specifischen Wärmen mit den S. 139 nach Dieterici gegebenen Zahlen für c_p

$t =$	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$c_p =$	1,0000	0,9944	0,9907	0,9992	1,0164	1,0424
$c_v =$	0,9996	0,9855	0,9681	0,9573	0,9248	0,8957
$k =$	1,00	1,01	1,02	1,04	1,10	1,16

Die für k angegebenen Zahlen stimmen ungefähr mit den S. 30 mitgetheilten. In gleicher Weise berechnet, ergiebt sich[2]) für

Quecksilber:

bei 0°: $c_p = 0{,}033\,32$, $c_v = 0{,}029\,24$, $k = 1{,}14$.

---

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 57, S. 333 ff.

[2]) Müller, Lehrbuch der Physik, Bd. II (1896), S. 595 f.

Aethyläther:

bei 0°: $c_p = 0{,}5290$, $c_v = 0{,}3583$, $k = 1{,}48$,
„ 14°: $c_p = 0{,}5373$, $c_v = 0{,}3722$, $k = 1{,}44$.

Aethylalkohol:

bei 7,3°: $c_p = 0{,}5643$, $c_v = 0{,}4456$, $k = 1{,}27$,
„ 13,1°: $c_p = 0{,}5781$, $c_v = 0{,}4646$, $k = 1{,}24$,
„ 25°: $c_p = 0{,}6130$, $c_v = 0{,}5180$, $k = 1{,}18$.

Schwefelwasserstoff:

bei 25°: $c_p = 0{,}244$, $c_v = 0{,}160$, $k = 1{,}52$.

Chloroform:

bei 25°: $c_p = 0{,}234$, $c_v = 0{,}159$, $k = 1{,}47$.

Bei Aether und Alkohol würde c_v umgekehrt wie bei Wasser mit wachsender Temperatur steigen, dagegen würde k fallen. Namentlich letzteres ist sehr unwahrscheinlich, denn im kritischen Zustande ist k jedenfalls sehr gross. Die Daten sind sehr unsicher.

Die Arbeit δ, um die es sich hier gehandelt hat, ist bedingt durch die bei einer Temperaturänderung auftretende Volumenänderung. Comprimirt man andererseits eine Flüssigkeit, so muss ebenfalls eine Temperaturänderung eintreten. Wir haben [Bd. I, S. 77, Gleichung 18)]

$$10_1) \qquad dQ = c_p d\vartheta + \gamma_\vartheta dp,$$

also nach Gleichung 59), S. 86 von Bd. I

$$10_2) \qquad dQ = c_p d\vartheta - \frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p dp.$$

Geschieht die Compression adiabatisch, so wird hiernach die durch eine Druckerhöhung (dp) bedingte Temperaturerhöhung ($d\vartheta$) gleich [vergl. auch Gleichung 51) auf S. 93 von Bd. I]

$$11) \qquad (d\vartheta) = \frac{\vartheta}{J c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p (dp).$$

Bei Wasser ist unter 4° das $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ negativ, also auch $(d\vartheta)$ negativ; unter 4° soll durch Druckerhöhung Abkühlung eintreten, über 4° wird $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ positiv, also kommt Erwärmung zum Vorschein. Versuche Joule's lassen die Formel prüfen. Man hat für Wasser:

$\vartheta - 273$ °C.	(dp) Atm.	$(d\vartheta)$ beobachtet °C.	$(d\vartheta)$ berechnet °C.
1,2	24,34	— 0,008	— 0,007
5	24,34	+ 0,004	+ 0,003
11,7	24,34	+ 0,021	+ 0,019
18,4	24,34	+ 0,031	+ 0,036
30	24,34	+ 0,054	+ 0,055
31,4	14,64	+ 0,039	+ 0,034
40,4	14,64	+ 0,045	+ 0,043

Die Erfahrung ist mit den Ergebnissen der Theorie in auffallend genauer Uebereinstimmung. Andere Bestätigungen der Theorie rühren von Drecker her.

Endlich ist auch zu erwähnen, dass de Heen[1]) eine Gleichung angegeben hat, um aus der specifischen Wärme bei constantem Druck die innere molekulare Arbeit (also die Gesammtarbeit der zugeführten Wärme ausschliesslich der kinetischen Arbeit) zu berechnen. Indem er sich auf das später noch zu discutirende Gesetz von Dulong und Petit und ferner auf die Woestyn'sche Regel stützt, dass die Molekularwärme sich gleichmässig auf die Atome der Molekeln vertheilt, und auf die Clausius'sche Ansicht, wonach die wahre Wärmecapacität für alle Atome gleich gross sein soll, berechnet er zunächst als Atomwärme bei constantem Volumen für Wasserstoff, welcher zweiatomig ist, aus der Molekularwärme 4,83, die Hälfte also 2,4. Bedeutet n die Zahl der Atome in einer Molekel, so wird also bei Gasen, die sich wie Wasserstoff verhalten, die Molekularwärme bei constantem Volumen sein $2{,}4\,n$. Da nun die molekulare Arbeit der Ausdehnung einer Molekel $m(c_p - c_v)$ ist, so haben wir für diese Arbeit

12) $$m\delta = \delta' = mc_p - 2{,}4\,n.$$

Diese Formel nun wendet de Heen auch auf Flüssigkeiten an. Welche Bedeutung der Formel eigentlich für verschiedene Temperaturen zukommt, wird nicht gesagt. Er berechnet δ' zwischen 10° und 15° für Reihen von Substanzen und findet, dass analoge Verbindungen durchschnittlich gleiche molekulare Arbeit aufweisen. Indessen schwankt δ' für die Alkohole zwischen 8,4 und 14,3, für Formiate zwischen 9,8 und 12,2, für Chloride zwischen 20,3 und 26,2. Nach Ostwald[2]) soll dieses de Heen'sche Gesetz sehr einzuschränken sein, einerseits, weil es für Substanzen geringe molekulare

[1]) Physique comparé II, p. 122.
[2]) Stöchiometrie 1891, S. 587.

Arbeiten liefert, bei denen man nach ihrem chemischen Verhalten bedeutende solche Arbeiten erwarten sollte, und wiederum bei anderen grosse Arbeiten, die nur geringe haben sollten. Ausserdem soll die de Heen'sche Regel nach Berechnungen von Bartoli und Stracciati für gesättigte Kohlenwasserstoffe negative Werthe für δ' ergeben. Der Sinn ist wohl der, dass hiernach die Grösse $mc_p - 2{,}4\,n$ bei Flüssigkeiten nicht die molekulare Arbeit giebt, sondern bald mehr, bald weniger als diese molekulare Arbeit, und dem wird man zuzustimmen haben.

62. Verdampfung und Erstarren der Flüssigkeiten.

Die Thermodynamik der Verdampfung ist bereits im ersten Bande, Abschnitt 50 behandelt. Auch experimentelle Angaben finden sich daselbst. Hier ist das dort Gegebene, wie in Aussicht gestellt, zu vervollständigen und zu verallgemeinern.

Die Verdampfung findet anscheinend unter allen Temperaturen statt, Herr Ulrich Dühring hat, worauf noch zurückzukommen sein wird, eine Verdampfungsgrenze angenommen, die für Wasser bei -100^0 C. liegen würde; nach der kinetischen Theorie der Substanzen wäre eine solche jedoch erst im absoluten Nullpunkt der Temperatur zu suchen. Denn erst wenn alle Bewegung der Molekeln ein Ende hat, werden diese Molekeln die Substanz an der Oberfläche auch nicht verlassen, und auf diesem Sichentfernen der Molekeln an der Oberfläche beruht nach der genannten Theorie die Verdampfung. Praktisch freilich wird man eine Verdampfungsgrenze viel früher, und zwar je nach der Substanz in höherer oder niederer Temperatur, ansetzen können. So verdampft bei 0^0 C. Quecksilber so wenig, dass seine Spannung nach Hertz kaum ein Tausendtheil Millimeter erreicht, während Wasser bei dieser Temperatur noch eine Spannung von 4,6 mm besitzt. Hiernach würden Flüssigkeiten zu sieden aufhören streng genommen erst bei $\vartheta = 0$; der Siedetemperatur $\vartheta = 0$ würde die Dampfspannung $p = 0$ angehören, praktisch kann man mit U. Dühring auch bei $\vartheta = 173$ schon $p = 0$ setzen.

Jeder Siedetemperatur gehört eine Spannung zu, also auch jedem Druck eine Siedetemperatur, und die Spannungscurven setzen die Beziehung zwischen diesen Grössen fest. Jene Dampfspannungscurven resultiren aus der Beziehung, wonach die thermodynamischen Potentiale einer Flüssigkeit und ihres Dampfes einander gleich sind (Bd. I, S. 423). Indessen ist dabei stets vorausgesetzt, dass, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, die Flüssigkeit nur unter dem Druck ihres Dampfes steht, ein fremdes Gas (z. B. Luft) also darüber nicht lagert. Ist ein solches Gas noch vorhanden, so bewirkt es eine Druckvermehrung und dadurch wird die Verdampfung geändert. Ausserdem treten zwischen den Molekeln des Gases und

denen der Flüssigkeit Wechselwirkungen ein (analog denen zwischen den Molekeln eines Gases oder einer Gasmischung), wodurch gleichfalls in dem Verdampfungsvorgang Aenderungen bewirkt werden. Den Einfluss der Druckvermehrung können wir aus thermodynamischen Betrachtungen rechnerisch ermitteln [1]).

Eine Flüssigkeit sei nach unten von einem Stempel, nach oben von einer Membran begrenzt, welche sie selbst gar nicht, wohl aber ihren Dampf durchlässt. Ueber dieser Membran befinde sich ebenfalls ein Stempel. Die Stempel müssen selbstverständlich reibungslos gehen. Der Druck auf die Flüssigkeit sei P, der Dampfdruck p, die Temperatur von Dampf und Flüssigkeit ϑ. Wir steigern die Temperatur von ϑ auf $\vartheta + d\vartheta$, der Druck auf den Dampf soll dann von p auf $p + dp$ erhöht werden, derartig, dass dabei von der Flüssigkeit nichts verdampft; letztere dehnt sich dann nach unten vom Volumen v_2 auf $v_2 + dv_2$ aus und leistet eine Arbeit $+ Pdv_2$. Jetzt verdampfen wir alle Flüssigkeit bei der Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ und unter Constanthaltung des Druckes über dem Dampf. Ist v_1 das Volumen des Dampfes bei einer Temperatur ϑ und $v_1 + dv_1$ das bei einer Temperatur $\vartheta + d\vartheta$, so haben wir hier noch als Arbeit an den Stempeln $- P(v_2 + dv_2) + (p + dp)(v_1 + dv_1)$. Wir erniedrigen die Temperatur auf ϑ, $v_1 + dv_1$ geht dann auf v_1 zurück und $p + dp$ auf p, so dass die Arbeit wird $- pdv_1$. Jetzt machen wir die Membran für die Flüssigkeit durchlässig, für den Dampf undurchlässig, entziehen dem Dampf unter Constanthaltung des Druckes p und der Temperatur ϑ so viel Wärme, dass er sich ganz verflüssigt und in die Abtheilung, wo der Druck P herrscht, geht; die Arbeit ist dann $Pv_2 - pv_1$. Damit ist der Process beendet, der offenbar reversibel ist. Im Ganzen ist sonach bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung eine Arbeit $v_1 dp$ geleistet und eine Wärmemenge r abgegeben. Nach dem Carnot'schen Satz haben wir

$$v_1 dp = \frac{Jr}{\vartheta} d\vartheta.$$

Die Grösse r ist aber nichts anderes als die latente Verdampfungswärme bei der Temperatur ϑ; da bei der Verflüssigung des Dampfes P constant gehalten wurde, so haben wir

$$1_1) \qquad \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P = \frac{Jr}{v_1},$$

somit nach Gleichung 28) auf Seite 429 des ersten Bandes

$$1_2) \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P = \frac{v_1 - v_2}{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)'.$$

---

[1]) Lewis, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 38 (1901), S. 208. Ich habe den Beweis möglichst zu verbessern gesucht; er ist aber, wie der Leser bemerken wird, unsicher genug.

Der Differentialquotient $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)'$ bedeutet, dass die Differentiation gemäss der Spannungsformel zu erfolgen hat, also die Spannungszunahme ∂p sein soll, wenn ϑ um $\partial \vartheta$ zunimmt und der Dampf dabei gesättigt bleibt. Nun ist allgemein

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P d\vartheta + \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_\vartheta dP.$$

Aendern wir aber bei constanter Temperatur den Druck auf die Flüssigkeit, so ändert sich der Dampfdruck entsprechend, falls der Dampf immer gesättigt erhalten wird, somit wird $\partial p = dP$ und wir haben

$$2) \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P d\vartheta = \left[1 - \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_\vartheta\right] dP,$$

oder, da in diesem Falle

$$\frac{dP}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)'$$

ist,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P = \left[1 - \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_\vartheta\right] \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)',$$

wonach wird

$$3) \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_\vartheta = \frac{v_2}{v_1}.$$

Diese Gleichung stammt von Poynting her und giebt die Spannungszunahme ∂p für eine äussere Druckzunahme ∂P, während die Temperatur constant und der Dampf gesättigt erhalten wird.

In genügendem Abstande von der kritischen Temperatur ist v_2 sehr klein gegen v_1, also auch der Einfluss äusserer Druckvermehrung auf die Dampfspannung nur geringfügig, je mehr man sich aber der kritischen Temperatur nähert, desto mehr wird $v_2 = v_1$ und zuletzt ändert sich die Dampfspannung wie der äussere Druck.

Thomson bereits hat geschlossen (Bd. 1, S. 452), dass über einer concaven Flüssigkeitsoberfläche, in Folge des Capillardruckes, ein geringerer Dampfdruck herrschen muss als über einer ebenen und umgekehrt über einer convexen ein höherer. Wir haben in diesen Fällen (S. 67)

$$dP = \mp (H) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

wenn R_1, R_2 die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche sind, somit nach 3)

$$4) \qquad dp = \mp \frac{v_2}{v_1} (H) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

was eben der Thomson'schen Gleichung entspricht und durch die Erfahrung vielfach Bestätigung gefunden hat. Die Gleichung 3) hat aber, wie bemerkt, allgemeinere Bedeutung, indem sie überhaupt sich auf äussere Druckvermehrung etwa durch über der Flüssigkeit vorhandene Gase bezieht.

Dem zweiten Einfluss solcher Gase Rechnung zu tragen sind wir nicht in der Lage, weil die molekularen Wirkungen nicht hinlänglich bekannt sind. Er ist von Regnault und Anderen festgestellt worden. Regnault fand die Spannkraft in Gasen immer kleiner als im Vacuum. Die von ihm beobachteten Differenzen bei Wasser, wenn es einmal im Vacuum, dann in einer Atmosphäre von Stickgas verdampfte, schwanken im Temperaturintervall 0° bis 32° C. zwischen etwa 0,2 und 0,8 mm, sind aber nach der Temperatur ziemlich regellos vertheilt. Grössere Differenzen ergaben noch flüchtigere Flüssigkeiten, z. B. Aether solche bis 36 mm bei 29°[1]). Galitzin bestätigte Regnault's Ermittelungen und zugleich das Anwachsen der Dampfspannung bei Zunahme des äusseren Druckes.

Der Zusammenhang zwischen der Spannung und der Siedetemperatur scheint in sehr hohem Maasse durch die Natur der betreffenden Substanz bedingt zu sein. Sind doch die Siedetemperaturen der verschiedenen Elemente unter normalem Druck so abweichend von einander, dass sie sich über ein Intervall von mehr als 2000° erstrecken. In der That sind bis jetzt allgemein gültige Gesetze nicht gefunden; eine Reihe von Regeln, welche in beschränkten Gebieten und bis zu einem gewissen Grade von Genauigkeit ausreichend sind, hat man jedoch allmählich ermittelt.

Es ist zunächst von denjenigen Formeln zu sprechen, welche auf Grund thermodynamischer Betrachtungen abgeleitet werden. Wir gehen von der Gleichung 24_2) auf Seite 429 des ersten Bandes aus, indem wir setzen

$$5) \qquad Jr - p\,(v_1 - v_2) = J\varrho.$$

ϱ bedeutet die innere Verdampfungswärme, und es ist

$$6) \qquad J\varrho = U_1 - U_2.$$

Für zwei Temperaturen ϑ' und ϑ'', für welche wir die betreffenden Grössen mit Accenten versehen, ist

$$7) \qquad J\,(\varrho'' - \varrho') = U_1'' - U_1' - (U_2'' - U_2').$$

Indem wir den Dampf als noch hinreichend weit vom kritischen Zustande annehmen, können wir nach Gleichung 38) auf Seite 193 des ersten Bandes setzen

$$8) \qquad U_1'' - U_1' = Jc_{v_1}\,(\vartheta'' - \vartheta'),$$

[1]) Müller, Lehrb. d. Phys., Bd. 25, S. 829.

woselbst c_{v_1} die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Volumen sein soll, und ebenso nehmen wir für die Flüssigkeit an

9) $$U_2'' - U_2' = J c_2 (\vartheta'' - \vartheta'),$$

woselbst c_2 eine Art specifischer Wärme für die Flüssigkeit bedeutet. Damit wird

10) $$\varrho'' - \varrho' = (\vartheta'' - \vartheta') (c_{v_1} - c_2).$$

Die Unsicherheit dieser Gleichung darf aber nicht ausser Acht gelassen werden. Es ist vorausgesetzt, dass gesättigter Dampf, der stets gesättigt bleiben soll, sich so verhält wie ein Gas, also bei Erhaltung der Sättigung und Erhaltung der Dichte nach einer Wärmezufuhr die Energie so ändert wie ein Gas bei gleicher Wärmezufuhr und bei Erhaltung der Dichte, wobei letzteres nothwendig überhitzt wird (vergl. S. 142). Nun setzen wir

$$\varrho' - \vartheta' (c_{v_1} - c_2) = \frac{1}{J} C$$

und für ϱ'' schreiben wir ϱ, so wird

$$\varrho = r - \frac{p}{J} (v_1 - v_2) = \frac{C}{J} + (c_{v_1} - c_2) \vartheta,$$

also nach 28) auf Seite 429 des ersten Bandes

$$\vartheta (v_1 - v_2) \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p (v_1 - v_2) = C + J (c_{v_1} - c_2) \vartheta.$$

Wir vernachlässigen noch v_2 gegen v_1, setzen nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz $v_1 = \frac{R\vartheta}{p}$ und bekommen damit

$$R\vartheta^2 \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{1}{p} = R\vartheta + C + J (c_{v_1} - c_2) \vartheta,$$

oder indem

$$\frac{C}{R} = A, \quad \frac{J}{R} (c_{v_1} - c_2) = \gamma$$

gesetzt wird,

$$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta} + \frac{A}{\vartheta^2} + \frac{\gamma}{\vartheta},$$

woraus folgt

11) $$log\, p = (1 + \gamma)\, log\, \vartheta - \frac{A}{\vartheta} + B,$$

oder

12) $$p = \alpha \vartheta^{1+\gamma} e^{-\frac{A}{\vartheta}}.$$

α bedeutet eine Integrationsconstante. Das ist die von Hertz[1]) abgeleitete Dampfspannungsgleichung. Sie gilt nur für hinreichende

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 17, S. 193 ff.

Entfernung vom kritischen Zustande[1]). Hertz hat seine Formel für Quecksilber angewendet. Er giebt nach Winkelmann $c_2 = 0{,}033$, nach Kundt und Warburg $c_{v_1} = 0{,}0149$, womit wird $1 + \gamma = -0{,}847$. Die beiden anderen Constanten α und A bestimmt er durch Ausgleichung aus den unmittelbaren eigenen Beobachtungen von p und ϑ zwischen etwa 90° und 207° C., zu $\log \alpha = 10{,}592\,71$, $\log A = 3{,}886\,22$. Folgende seiner Abhandlung entnommene Zusammenstellung zeigt, wie weit die Formel die Beobachtungen darzustellen vermag.

$\vartheta - 273$ °C.	p mm	Δp mm	$\Delta \vartheta$ °C.	$\vartheta - 273$ °C.	p mm	Δp mm	$\Delta \vartheta$ °C.
89,4	0,16	± 0,00	0,0	184,7	11,04	+ 0,15	+ 0,4
117,0	0,71	+ 0,04	+ 1,1	190,4	12,89	+ 0,37	— 0,8
154,2	3,49	+ 0,01	+ 0,1	203,0	20,35	+ 0,24	+ 0,3
165,8	5,52	+ 0,04	+ 0,2	206,9	22,58	— 0,20	— 0,3
177,4	8,80	— 0,22	— 0,7	—	—	—	—

Δp giebt die nach der Formel übrig bleibenden Fehler, wenn die Temperaturen, $\Delta \vartheta$ die entsprechenden Fehler, wenn die Drucke als richtig angenommen werden. Die Uebereinstimmung muss als gut bezeichnet werden, zumal die Zeichen der Fehler hinreichend wechseln.

Nach Woringer[2]) soll die Hertz'sche Formel nicht immer ausreichend sein, sie wird von ihm wie folgt erweitert:

$$p = a e^{-\frac{b}{\vartheta}} \vartheta^{c + d \lg \vartheta}.$$

a, b, c, d werden als willkürliche Constanten bezeichnet. Aus seinen Angaben lässt sich aber nicht entnehmen, in wie weit die Hertz'sche Formel selbst oder nach ihrer Erweiterung der Erfahrung entspricht, da bei den Zusammenstellungen die wichtigsten Angaben fehlen. Uebrigens entspricht die Formel von Hertz der von Rankine oder Dupré zuerst aufgestellten

$$13) \qquad \log p = a - \frac{b}{\vartheta} + c \log \vartheta.$$

Bertrand hat diese Gleichung an 16 Flüssigkeiten geprüft und stets gute Uebereinstimmung gefunden. Hinsichtlich der Angaben für die Constante c habe ich Folgendes zu bemerken. Diese Grösse c ist gleich $1 + \gamma$. Hierfür fand Hertz unter Benutzung der physikalischen Bedeutung von γ den Werth — 0,847. Bertrand dagegen giebt hierfür + 3,8807, also nicht einmal im Zeichen übereinstimmend. Ueberhaupt haben wir

[1]) Zu vergleichen auch M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, S. 136.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 34 (1900), S. 259.

$$1 + \gamma = 1 + \frac{J}{R}(c_{v_1} - c_2).$$

Nun ist nach Gleichung 18) auf Seite 189 von Band I

$$\frac{R}{J} = c_{p_1} - c_{v_1},$$

somit wird

$$1 + \gamma = \frac{J}{R}(c_{p_1} - c_2).$$

Nach Hertz wäre demnach die specifische Wärme des flüssigen Quecksilbers grösser als die des Dampfes für constanten Druck, nach Bertrand's Angaben für die Constante dagegen kleiner, und ebenso für Stickoxydul und für Kohlensäure. Bei Quecksilber trifft das nicht zu, weil hierfür $c_{p_1} = 0{,}025$, dagegen $c_2 = 0{,}033$ ist. Es ist kaum anzunehmen, dass andere Flüssigkeiten sich anders verhalten werden, so dass hiernach die Formel ihren physikalischen Werth verlieren würde. Nach Barus soll die Constante $c = 1 + \gamma$ für Wasser und ihm so fremde Substanzen wie Wismuth, Zink, Schwefel, Cadmium gleichwohl denselben Werth haben. Da er jedoch hierfür lediglich den Bertrand'schen Werth für Wasser angiebt, so hat er wohl c selbst nicht ermittelt und es folgt aus seinen Untersuchungen nur, dass die Formel auch mit zwei Constanten den Beobachtungen angepasst werden kann, was Hertz für Quecksilber schon nachgewiesen hatte. Thatsächlich wird c für verschiedene Substanzen verschieden sein, wie schon aus Bertrand's Berechnung hervorgeht und wie aus der physikalischen Bedeutung des c sich ergiebt. So ist für Quecksilber $c_{p_1} - c_2 = -0{,}008$, dagegen für Wasser etwa $c_{p_1} - c_2 = -0{,}62$, also c physikalisch für Wasser mehr als 70 Mal so gross wie für Quecksilber.

Von Bertrand's Berechnungen theile ich nur die für Wasser mit. Die Formel lautet:

$$lg\, p = 17{,}443\,24 - \frac{2795}{\vartheta} + 3{,}8682\, lg\, \vartheta$$

und danach ergiebt sich die Zusammenstellung (siehe Tabelle auf folgender Seite).

Bis $+ 10^0$ ist die Uebereinstimmung eine fast vollkommene, alsdann sind die berechneten Zahlen bis zu 200^0 fast sämmtlich zu gross, hierauf werden sie zu klein. Im Ganzen ist die Formel offenbar gut und der Mangel an Uebereinstimmung, der sich noch zeigt, würde durch genauere Ausgleichung sicher zu heben sein. Die Constante c sollte theoretisch $0{,}62\,\frac{J}{R}$, also etwa 5,6 sein, was von der angenommenen Zahl 3,8682 gar nicht so sehr abweicht.

---

[1]) l. c., S. 156 ff.

$\vartheta - 273$	p nach Regnault mm	p berechnet mm	$\vartheta - 273$	p nach Regnault mm	p berechnet mm
— 30	0,39	0,39	100	760.00	763,04
25	0,60	0,61	110	1 075,37	1 081,48
20	0,93	0,95	120	1 491,28	1 499,64
15	1,40	1,45	130	2 030,28	2 045,16
10	2,09	2,16	140	2 717,6	2 738,12
— 5	3,11	3,17	150	3 581,2	3 608,48
0	4,60	4,59	160	4 651,6	4 683,52
+ 10	9,16	9,19	170	5 961,7	5 997,16
20	17,39	17,48	180	7 546,4	7 581,00
30	31,55	31,92	190	9 442,7	9 469,60
40	54,91	55,10	200	11 689,0	11 701,72
50	91,98	91,96	210	14 324,8	14 297,12
60	148,79	148,96	220	17 390,4	17 306,72
70	233,09	233,32	230	20 926,4	20 757,88
80	354,64	355,61	300	—	59 858,36
90	525,45	526,68	320	—	76 562,40

Bertrand selbst hat Formeln aufgestellt, welche wenigstens zum Theil thermodynamisch gestützt sind. Er bemerkt, dass für gesättigten Wasserdampf eine der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung ähnliche Beziehung besteht, nämlich

14) $$p v = A (\vartheta + 127).$$

In den von ihm gewählten Einheiten findet er im Durchschnitt $A = 2{,}476$. Die Einzelwerthe, die ich anführe, weil die obige Formel an sich Interesse hat, sind folgende:

$\vartheta - 273$	A	$\vartheta - 273$	A
0	2,4225	110	2,5098
10	2,4256	120	2,5099
20	2,4314	130	2,5083
30	2,4407	140	2,5047
40	2,4513	150	2,4997
50	2,4628	160	2,4928
60	2,4753	170	2,4840
70	2,4865	180	2,4734
80	2,4963	190	2,4615
90	2,5030	200	2,4488
100	2,5074	—	—

Also ganz constant ist A nicht, die Grösse wächst vielmehr bis etwa 115°, um dann abzunehmen; aber als nahezu constant darf sie gelten, die grössten Abweichungen vom Mittelwerth betragen nur + 0,054 bezw. — 0,034. Nun lässt Bertrand an der schon oft citirten Formel für die Verdampfungswärme das v_2 fort, nimmt für r eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur an, gemäss Regnault

$$r = 800 - 0{,}705\,\vartheta$$

und bekommt wegen

$$v = \frac{2{,}476}{p}(\vartheta + 127)$$

$$\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{J(800 - 0{,}705\,\vartheta)}{A(\vartheta + 127)\,2{,}476},$$

woraus sich schliesslich ergiebt

15) $$p = P\frac{\vartheta^{79{,}714}}{(\vartheta + 127)^{88{,}635}}$$

und mit dem Werth $p = 760$ für $\vartheta = 373$

$$\log P = 34{,}210\,83.$$

Das ist die Formel, auf welche schon Bd. I, S. 450 hingewiesen war. Dort ist auch gezeigt, dass mit den (von den obigen abweichenden) Constanten von Cailletet und Colardeau in der That für Wasserdampf eine vorzügliche Uebereinstimmung bis zu 375° C. sich ergiebt.

Bertrand hat seine Formel mannigfach abgeändert. Für einige Substanzen lautet sie

16) $$p = P\vartheta^n,$$

und es ist

für Kohlensäure	$n = 7{,}50$
für Alkohol	$n = 17{,}20$
für Quecksilber	$n = 13{,}35.$

Für andere wieder setzt er

17) $$p = P\left(\frac{\vartheta + \alpha}{\vartheta}\right)^n,$$

und er macht darauf aufmerksam, wie verschiedene Werthe man den Constanten geben kann, ohne die Uebereinstimmung mit der Erfahrung allzusehr zu gefährden. So prüft er obige Formel mit nicht weniger als fünf Constantensystemen, wobei die wichtigste Constante n zwischen 42 und 100 schwankt. Hier sind wir schon mitten in das System der Interpolationsformeln gelangt, und in der That stimmt die letzte Formel mit einer von Antoine[1]) aufgestellten solchen Formel überein.

[1]) Compt. rend. Bd. 107 (1888), S. 681.

Eine gewisse Aehnlichkeit mit der Rankine-Dupré'schen Formel hat die gleichfalls aus der thermodynamischen Gleichung 28) auf Seite 429 des ersten Bandes unter Zuhülfenahme von einer Reihe von Vernachlässigungen ableitbare Pictet'sche Formel

$$18) \qquad \log p = A + B \frac{Jr + (c_{p_1} - c_2)\,\vartheta}{\vartheta}.$$

Eine zweite Klasse von Formeln ist aus gewissen Ansichten über die Constitution der Flüssigkeiten und Dämpfe und über die Wirkung der Wärme auf die Substanzen abgeleitet. Hier kommt vor Allem die ausgezeichnete Formel von Ulrich Dühring in Frage, die zwar kein Naturgesetz darstellt, aber einem solchen anscheinend sehr nahe kommt und eine ziemlich weitgehende Anwendung finden darf[1]). Demnach ist für zwei Spannungen p, p_0 und zugehörige Temperaturen ϑ, ϑ_0

$$19) \qquad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{\vartheta - \vartheta_1}{\vartheta_0 - \vartheta_1}\right)^y = \left(\frac{t - t_1}{t_0 - t_1}\right)^y,$$

ϑ_1 bedeutet die „Verdampfungsgrenztemperatur", y ist eine Constante.

Winkelmann[2]) hat diese Formel, anscheinend ohne Dühring's Arbeit zu kennen, gleichfalls aufgestellt und geprüft. Dühring setzt an für Wasser $t_1 = -100$; nimmt man dann noch $p_0 = 760$, also $t = 100^0$ und schreibt n für $\frac{p}{760}$, so wird

$$20) \qquad t = 200\, n^{\log b} - 100,$$

$\frac{1}{\log b}$ ist gleich der Dühring'schen Constante y. b findet er für Wasser aus Regnault's Versuchen gleich 1,3652. Folgende Tabelle zeigt, wie weit Uebereinstimmung mit den Thatsachen vorhanden ist.

p Atmosph.	Siedetemperatur beobachtet von Regnault °C.	Siedetemperatur berechnet °C.	Differenz
1	100,00	100,00	+ 0,00
1/2	82,06	81,71	— 0,35
1/4	65,74	65,36	— 0,38
1/8	50,88	50,64	— 0,24
1/16	37,35	37,31	— 0,04
1/32	25,04	25,14	+ 0,10
1/64	13,82	13,95	+ 0,13
1/128	+ 3,62	+ 3,61	— 0,01
1/256	— 5,66	— 5,67	— 0,01

[1]) Neue Grundsätze zur rationellen Physik und Chemie, erste Folge (1870), S. 70; zweite Folge (1886), S. 115 ff.

[2]) Wiedem. Ann., Bd. 9 (1880), S. 214 ff.

Beachtet man, dass die Formel nur eine Constante hat, und dass diese offenbar nur aus einer Beobachtung ermittelt ist, so muss die Uebereinstimmung als eine recht gute bezeichnet werden.

Indessen bemerkte Winkelmann, dass diese Uebereinstimmung für grössere Drucke nicht mehr in ausreichendem Maasse vorhanden ist. Er hat die Formel deshalb zunächst dahin abgeändert, dass er für Wasser

21) $$t = 200\,[b\,(n+1)^{d}]^{\log n} - 100$$

setzte, welche Formel bei Wasser bis fast zu 23 Atmosphären Druck gute Dienste leistet; sie enthält allerdings schon zwei Constanten. Dann aber glaubte er physikalisch leichter zu deutende Formeln zu erhalten, wenn er in der Dühring'schen Formel $\log b$ ersetzte durch $A\frac{d_n}{d}$, woselbst d_n die Dichte des Dampfes bei dem Drucke n und d die normale Dichte sein sollte. Für Wasser würde die Formel lauten

22) $$t = 200\,n^{A\frac{d_n}{d}} - 100$$

die Ermittelung von d_n bereitet grosse Schwierigkeiten. Winkelmann nimmt unterhalb von 50° C. die Dichte des Wasserdampfes constant gleich der Normaldichte 0,623 an, oberhalb 50° berechnet er sie aus der Formel für die Verdampfungswärme unter Zugrundelegung der Regnault'schen Zahlen für die Verdampfungswärme und die Spannungscurve. So gelangt er zu folgenden Ergebnissen für Wasser, indem $A = 0{,}135\,11$ gesetzt wird:

p Atmosph.	d_n	t beobachtet °C.	t berechnet °C.	Differenz
1/128	0,623	3,61	3,77	— 0,16
1/64	0,623	13,95	13,97	— 0,02
1/32	0,623	25,14	25,17	— 0,03
1/16	0,623	37,31	37,46	— 0,15
1/8	0,623	50,64	50,90	— 0,26
1/4	0,6278	65,36	65,57	— 0,21
1/2	0,6336	81,71	81,83	— 0,12
1	0,6402	100,00	100,00	± 0,00
2	0,6484	120,60	120,49	+ 0,11
3	0,6540	133,91	133,76	+ 0,15
4	0,6586	144,00	147,83	+ 0,17
5	0,6624	152,22	152,08	+ 0,14
6	0,6659	159,22	159,11	+ 0,11
7	0,6690	165,34	165,30	+ 0,04
8	0,6717	170,81	170,81	± 0,00
9	0,6743	175,77	175,86	— 0,09
10	0,6767	180,31	180,48	— 0,17

Für andere Flüssigkeiten hat Winkelmann die Formel ebenfalls geprüft. Da die Zahl 200 für Wasserdampf gleich war $t_0 - t_1 = 100 - (-100)$, so setzt Winkelmann entsprechend z. B. für Aether an deren Stelle 166,14 + 34,96, für Aceton 150,89 + 56,32 u. s. f. Für A nimmt er bei allen von ihm untersuchten Flüssigkeiten: Aether, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff denselben Werth an, und zwar den für Wasser. Die Uebereinstimmung ist fast immer eine gute, und die Möglichkeit, selbst bei so verschiedenen Flüssigkeiten wie Aether und Wasser für A gleichwohl denselben Werth annehmen zu können, spricht sehr zu Gunsten der Formel, jedoch zu Gunsten der Dühring'schen Theorie, und in dieser würde y für Stoffe der genannten Art fast denselben Werth haben.

Eine weitere Stütze hat die Dühring-Winkelmann'sche Gleichung in den Untersuchungen von O. Schumann gefunden [1]). Setzt man

$$t_n = (a + b)\, n^{A\frac{d_n}{d}} - a,$$

wo also $-a$ die Verdampfungsgrenztemperatur ist, so ermittelt der Genannte nach einem hier nicht aus einander zu setzenden Verfahren beispielsweise bei Ameisensäure-Methylester zwischen den Temperaturen -24^0 und $+9^0$ für a Werthe, welche regellos nur zwischen 156^0 und 160^0 schwanken und er findet auch im Uebrigen eine gute Uebereinstimmung der Formel mit den beobachteten Werthen. Freilich erstreckt sich seine Untersuchung nur auf die homologen Ester von Fettsäuren. Die Constante A hat auch er für alle von ihm untersuchten Substanzen (28) gleich, und wie Winkelmann gleich der für Wasser angenommen. Die einfachere Dühring'sche Formel soll nicht vollständig genügen. Auf eine mögliche Variabilität seiner Constante y mit der Temperatur hat aber Dühring selbst schon hingewiesen.

Uebrigens verleiht Schumann der Winkelmann'schen Formel die allgemeine Gestalt

$$23) \qquad p^{A\frac{d_n}{d}} = R\vartheta$$

und stellt sie in Parallele zu der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung. Das hat aber kaum besonderen Werth, und die Deutung, die ihr vom Autor verliehen wird, scheint sehr anfechtbar. Diese „Constante" R ist mit der Gasconstante R gar nicht zu vergleichen, ebenso wenig dieses ϑ mit dem ϑ in der Zustandsgleichung der Gase. Auf eine andere Form, die die Winkelmann'sche Gleichung annehmen kann, hat Herr Ostwald [2]) aufmerksam gemacht. Beachtet man nämlich das

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 12, S. 58 ff.
[2]) Lehrb. d. allg. Chemie I, S. 322.

von Herwig ermittelte Gesetz der Dampfdichten (Bd. 1, S. 453), so geht Winkelmann's Gleichung über in

24) $$t_n = (a + b)\, n^{0{,}0595\, A \sqrt{\vartheta}} - a,$$

„welche indessen nur so lange gilt, als $0{,}0595\sqrt{\vartheta} > 1$ ist". Die auch sonst beschränkte Bedeutung dieser Gleichung hat der Autor selbst hervorgehoben, vielleicht würde sie sich genauer angeben lassen, wenn für das Herwig'sche Gesetz ein genaueres bekannt wäre.

Die Hauptschwierigkeit liegt, wie bemerkt, in der Annahme einer vom absoluten Nullpunkt verschiedenen Verdampfungstemperatur. Eine solche hat übrigens nach Dühring auch Antoine[1]) eingeführt. Er setzt

25) $$\log p = A - \frac{B}{t - t_1}.$$

Für Wasser findet er hiernach die Grenze bei $t = -260$, also fast im absoluten Nullpunkt, und die Formel

$$\log p = 54\,310 - \frac{1956}{t + 260}$$

soll die Spannungscurve des Wasserdampfes bis dicht heran zum kritischen Zustande (wie die erste Bertrand'sche Formel) darstellen können.

Gleichfalls aus theoretischen Erwägungen hat de Heen die Formel abgeleitet[2]):

26) $$p = \frac{H\vartheta^m}{\left(1 + \frac{\beta}{\vartheta + c}\right)^n}.$$

Eine Prüfung hat keinen rechten Werth, wie Winkelmann mit Recht hervorhebt, da die Formel über vier Constanten verfügt.

Das Heer der eigentlichen Interpolationsformeln ist in diesem Buche zu übergehen, der Leser findet eine fast erschöpfende Zusammenstellung in der öfter citirten Encyklopädie der Physik von Winkelmann.

Alles Vorstehende betraf die Dampfspannung einer einzelnen Flüssigkeit. Wir kommen zu der Vergleichung der Dampfspannungen verschiedener Stoffe mit einander.

Bereits im ersten Bande ist wenigstens eine Beziehung namhaft gemacht worden, die Dalton'sche, wonach die Spannkräfte der Dämpfe verschiedener Substanzen in gleichen Abständen von den normalen Siedetemperaturen ihrer Flüssigkeiten gleich sein sollen. Wir können das auch so ausdrücken: Die Spannkraftscurven verschiedener Stoffe müssen sich durch Verschiebung in Richtung der Temperaturaxe

[1]) Compt. rend., Bd. 110 (1890), S. 632.
[2]) Encyklopädie der Physik, Bd. II, 2, S. 730.

ihrer ganzen Ausdehnung nach zur Deckung bringen lassen, sie laufen also kurz gesagt parallel. Das trifft nun wohl in einzelnen Fällen, sicher jedoch nicht allgemein zu. So zeigt Kahlbaum[1]) z. B., dass schon bei so verwandten Substanzen, wie die Benzolderivate sind, ein Durchschneiden der Curven stattfindet. Ordnet man die Substanzen nach der Höhe ihrer Siedetemperaturen einmal für 760 mm Druck, das andere Mal für 6 mm Druck, so sollte doch wenigstens die Reihenfolge der Substanzen in beiden Fällen die gleiche sein; das trifft aber nicht zu. Es ergiebt sich:

Bei 760 mm		Bei 6 mm	
	Siedepunkt		Siedepunkt
Benzol	80,3° C.	Benzol	—
Brombenzol	155,5 „	Brombenzol	32,5° C.
Benzaldehyd	178,3 „	Benzaldehyd . . .	53,0 „
Phenol	181,4 „	Benzonitril	59,9 „
Anilin	183,9 „	Anilin	60,5 „
Benzonitril	190,6 „	Phenol	65,3 „
Benzylalkohol	205,0 „	Nitrobenzol	76,1 „
Nitrobenzol	208,3 „	Benzylalkohol . . .	83,9 „
Benzoësäure	249,0 „	Benzoësäure	121,2 „

Zu einem gleichen Ergebniss führt auch die unmittelbare Vergleichung der Curven. Die folgende Zusammenstellung giebt die betreffenden Zahlen für Anilin und Dimethylanilin:

p	t		Differenz
	Anilin	Dimethylanilin	
mm	°C.	°C.	°C.
760	183,8	193,1	9,3
600	175,4	183,9	8,5
400	161,2	169,2	8,0
200	139,3	146,0	6,7
100	119,8	125,7	5,9
50	102,5	108,2	5,7
15	76,8	81,2	4,4
5	57,9	61,6	3,7

Genau denselben Gang der Differenzen zeigen Methylanilin und Aethylanilin, es fallen diese Differenzen bei gleichen Drucken von 10,2 bis 4,3° C. Dagegen ist der Gang entgegengesetzt zwischen Dimethyl-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 26, S. 605.

anilin und Methylanilin. Also bei den beiden ersten Paaren gehen die Curven nach einer Seite, bei dem letzten Paar nach der entgegengesetzten Seite aus einander. Kahlbaum führt noch viele andere entsprechende Beispiele an. Zu demselben Ergebniss ist Woringer[1]) für die von ihm untersuchten Substanzen gelangt, auch hier divergiren die Curven auf der einen oder anderen Seite. So fallen die Siedepunktsdifferenzen zu gleichen Drucken bei Hexan und Octan von 56,0° C. bei 800 mm Druck bis 45,5° C. bei 50 mm Druck, ähnlich zwischen Octan und Decan von 34,4° C. bis 29,0° C., wiewohl die Stoffe einer homologen Reihe angehören. Ebenso divergiren die Curven der Methylbenzoate und viele andere.

Ulrich Dühring[2]) hat ein Gesetz aufgestellt, welches das Dalton'sche Gesetz als Sonderfall in sich fasst und zweifellos sich mehr den thatsächlichen Verhältnissen anpasst als dieses. Sind t, t_0 die zu gleichem Drucke gehörigen Siedetemperaturen, so soll für alle beliebigen Drucke und jedes beliebige Flüssigkeitspaar sein:

$$27_1) \qquad t = r + q\,t_0.$$

Nennen wir $\bar{t}$ und $\bar{t}_0$ die Siedetemperaturen etwa bei dem Normaldruck, so hätten wir

$$27_2) \qquad t - \bar{t} = q\,(t_0 - \bar{t}_0),$$

also wäre

$$28) \qquad q = \frac{t - \bar{t}}{t_0 - \bar{t}_0} = \frac{\vartheta - \bar{\vartheta}}{\vartheta_0 - \bar{\vartheta}_0}$$

eine Constante. Die Dalton'sche Regel würde $q = 1$ erfordern. Dühring weist nach, dass für Wasser und Quecksilber das q von 5 mm Dampfdruck bis zu 10 Atmosphären doch nur von 2,05 auf 1,95 fällt, also in der That fast constant ist. Der Mittelwerth ist etwa 2. Bei den von Dühring untersuchten Substanzen lag q zwischen 0,5 und 2,3. Als eine sehr gute Regel wird die Dühring'sche Gleichung nunmehr anerkannt, sie führt in sehr vielen Fällen zu hinlänglich angenäherten Ergebnissen und gestattet die Siedepunkte jeder Substanz für jeden Druck zu ermitteln, wenn sie für nur zwei Drucke bekannt sind und wenn ausserdem die Spannkraftscurve einer Substanz bekannt ist. Genau stimmt das Gesetz nicht, wofür schon das von Dühring selbst herangezogene Beispiel des Acetons angeführt werden kann. Wasser ist zu Grunde gelegt. Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Siedetemperaturen sind aber von etwa 400 mm bis 760 mm entgegengesetzt den Differenzen von 760 mm bis 7080 mm und zeigen einen ausgesprochenen Gang, der sich durch Ansetzung eines anderen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 34, S. 257 ff.
[2]) L. c.

Werthes für q nicht entfernen lässt. Ferner hat Kahlbaum[1]) nachgewiesen, dass aus der Spannkraftscurve für Wasser berechnet die Curve für z. B. Essigsäure, Ameisensäure, Normal-Buttersäure, Normal-Valeriansäure, Normal-Heptylsäure, Isobuttersäure, Isokapronsäure anders verläuft, als aus der Spannkraftscurve für Propionsäure ermittelt, was nicht der Fall sein dürfte, wenn die Dühring'sche Regel streng richtig wäre. Ich darf aber zu bemerken nicht unterlassen, dass mir die Abweichungen doch recht unbedeutend erscheinen, und ich in Kahlbaum's Kritik eher eine Bestätigung der Dühring'schen Formel sehen möchte.

Setzen wir, wie es nach der kinetischen Theorie der Substanzen sein soll, als Verdampfungsgrenze für alle Flüssigkeiten den absoluten Nullpunkt an, wobei dann der Druck für alle Null sein würde, so hätten wir, wenn $\overline{\vartheta}_0 = 0$ ist, auch $\overline{\vartheta} = 0$, somit

$$29) \qquad q = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}.$$

Die absoluten Siedetemperaturen zweier Stoffe bei gleichem Drucke ständen also für alle Drucke in dem nämlichen Verhältniss. Gewöhnlich wird diese Gleichung als eine Folge des Dühring'schen Gesetzes und eines anderen von Ramsay und Young aufgestellten, bald zu behandelnden Gesetzes betrachtet; sie ist aber lediglich das Dühring'sche Gesetz, angewendet auf den Fall, dass alle Stoffe bei der absoluten Temperatur 0^0 den gleichen Dampfdruck 0 besitzen. Auch diese Formel wird angenähert bestätigt. So ist für Wasser als Vergleichsstoff und Quecksilber (nach Ramsay und Young):

p	ϑ		q
mm	Wasser	Quecksilber	
34,4	304,5	495,15	0,615
124,35	329,2	543,3	0,606
157,15	334,2	553,2	0,604
769,93	373,36	631,46	0,591
2896,9	415,26	720,0	0,577
2904,5	415,36	721,0	0,576

Die Zahlen für q liegen zwischen 0,62 und 0,58, sind also nicht sehr verschieden von einander, indessen fallen sie mit steigender Temperatur. Aehnliches findet statt nach den Ermittelungen von Richardson[2]).

[1]) L. c.

[2]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2 (II), S. 718.

Folgende Zusammenstellung ist sehr lehrreich, Wasser ist wieder Versuchsflüssigkeit.

Alkohole.

p	q				
	CH_4O Methyl 66°*)	C_2H_6O Aethyl 78,4°	C_3H_8O Propyl 97°	$C_4H_{10}O$ Isobutyl 116°?	$C_5H_{12}O$ Isoamyl 137°
50	0,906	0,947	1,001	1,033	1,096
100	0,908	0,946	1,002	1,031	1,092
150	0,908	0,945	1,002	1,029	1,091
200	0,910	0,944	1,000	1,026	1,089
250	0,910	0,944	1,000	1,026	1,088
300	0,910	0,943	0,998	1,026	1,086
350	0,910	0,943	0,998	1,026	1,085
400	0,910	0,942	0,997	1,025	1,083
450	0,910	0,943	0,995	1,024	1,084
500	0,910	0,943	0,996	1,023	1,082
550	0,910	0,943	0,993	1,022	1,082
600	0,910	0,941	0,991	1,022	1,081
650	0,910	0,942	0,991	1,021	1,081
700	0,910	0,942	0,990	1,021	1,080
750	0,910	0,943	0,991	1,020	1,081

*) Siedepunkt.

Säuren.

p	q				
	CH_2O_2 Ameisens. 100,7°*)	$C_2H_4O_2$ Essigs. 118°	$C_3H_6O_2$ Propions. 141°	$C_4H_8O_2$ Isobutters. 154°	$C_5H_{10}O_2$ Isovalerians. 176°
50	0,977	1,031	1,108	1,179	1,211
100	0,985	1,033	1,108	1,146	1,208
150	0,988	1,037	1,109	1,143	1,208
200	0,990	1,038	1,109	1,141	1,205
250	0,993	1,041	1,109	1,143	1,205
300	0,995	1,043	1,107	1,143	1,205
350	0,997	1,044	1,108	1,141	1,203
400	0,999	1,045	1,108	1,145	1,204
450	1,002	1,046	1,110	1,145	1,204
500	1,002	1,046	1,110	1,144	1,204
550	1,002	1,047	1,110	1,144	1,204
600	1,003	1,048	1,109	1,144	1:203
650	1,002	1,049	1,108	1,144	1,203
700	1,003	1,051	1,108	1,143	1,203
750	1,004	1,053	1,109	1,144	1,205

*) Siedepunkt.

Zunächst sehen wir, dass für viele Stoffe q, wie es nach dem Dalton'schen Gesetze (bei gleicher Annahme über die Verdampfungsgrenze) sein sollte, in der That fast gleich 1 ist. Ferner zeigt sich, dass q in allen Fällen einen Gang hat, der freilich schwach genug ist. Dieser Gang scheint vom Verhältniss der normalen Siedepunkte unabhängig zu sein, so steigt q an bei den ersten drei Säuren und fällt bei den beiden anderen, wiewohl alle Säuren einen höheren Siedepunkt haben als Wasser. Aehnlich unentschieden verhalten sich die Alkohole. Alles dieses spricht sehr zu Gunsten des Dühring'schen Gesetzes, auch in der vereinfachten Form. Uebrigens wächst die Zahl q sowohl bei den Alkoholen wie bei den Säuren mit wachsendem Gehalt an CH_2, und zwar in beiden Reihen um durchschnittlich fast denselben Betrag von etwa 0,05 für je ein CH_2.

Wäre die Zahl q constant, so müssten wir für irgend ein zusammengehöriges Flüssigkeitspaar bei gleichem Druck für alle Drucke haben:

$$\frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{\vartheta'}{\vartheta_0'} = \frac{\vartheta''}{\vartheta_0''} = \cdots$$

Da nun q anscheinend nicht ganz constant ist, haben W. Ramsay und S. Young[1]) die Formel aufgestellt:

30) $$\frac{\vartheta'}{\vartheta_0'} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} + c(\vartheta_0' - \vartheta_0).$$

Diese unterscheidet sich vom (vereinfachten) Dühring'schen Gesetz durch Hinzufügung des Gliedes $c(\vartheta_0' - \vartheta_0)$. Dass auf diese Weise eine bessere Uebereinstimmung mit der Erfahrung erzielt werden muss, ist selbstverständlich. Nach den oben für die Alkohole und die Säuren mitgetheilten Werthen liegt die Zahl c, Wasser als Vergleichsflüssigkeit genommen, zwischen 0,0001 und 0,005, ist also klein genug. Für Quecksilber haben wir im gleichen Falle 0,000 98. Ueberhaupt ist c nur unbedeutend. Folgende Angaben sind dem Ostwald'schen Werke entnommen:

Wasser : Aethylalkohol	$c = 0{,}000\,10$
Aethylalkohol : Methylalkohol . . .	$c = 0{,}000\,16$
Schwefelkohlenstoff : Aethyläther .	$c = 0{,}000\,16$
„ : Aethylbromid .	$c = 0{,}000\,12$
„ : Aethylchlorid .	$c = 0{,}000\,11$
Chlorbenzol : Wasser	$c = 0{,}000\,60$
Brombenzol : Wasser	$c = 0{,}000\,61$
Anilin : Wasser	$c = 0{,}000\,35$
Methylsalicylat : Wasser	$c = 0{,}000\,61$
Bromnaphthalin : Wasser	$c = 0{,}000\,46$
Schwefel : Schwefelkohlenstoff . . .	$c = 0{,}000\,68$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. I (1887), S. 250 ff.

Die Ulrich Dühring'sche Formel ist so genau discutirt, weil es sich um ein gutes Gesetz handelt und die Physik an guten Gesetzen sehr arm ist.

Gehen wir wieder auf bestimmte Siedepunkte zurück, so hat Kopp zuerst eine Beziehung angegeben, wonach[1]) bei organischen Verbindungen „gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung gleiche Unterschiede in den Siedetemperaturen entsprechen sollten". Es mögen binäre Verbindungen als einen Bestandtheil A, B, C, D, . . ., als zweiten Bestandtheil α, β, γ, δ, . . . haben, so dass sie dargestellt werden können durch

$A + \alpha$	$B + \alpha$	$C + \alpha$	$D + \alpha$ . . .
$A + \beta$	$B + \beta$	$C + \beta$	$D + \beta$ . .
$A + \gamma$	$B + \gamma$	$C + \gamma$	$D + \gamma$ . . .
$A + \delta$	$B + \delta$	$C + \delta$	$D + \delta$ . . .
⋮	⋮	⋮	⋮

Dann sollen also die normalen Siedepunktsunterschiede für entsprechende Glieder von je zwei horizontalen oder verticalen Reihen constant sein. Dieses sogenannte Kopp'sche Gesetz ist mehr und mehr eingeschränkt worden, indem man erkannt hat, dass die Siedepunkte selbst bei isomeren Verbindungen von einander abweichen, was sie nach der Kopp'schen Regel nicht thun sollten, und dass demnach die Zusammensetzung allein nicht entscheidend sein kann, sondern auch die Art der Zusammensetzung (die chemische Constitution) in Frage kommt. So gehen in der Reihe der normalen Paraffine von C_4H_{10} bis $C_{16}H_{34}$ die Siedepunktsdifferenzen für je ein CH_2 von 37° bis 19°, ebenso in der der normalen Jodide von CH_3J bis $C_8H_{17}J$ für je ein CH_2 von 32° bis 21° herab u. s. f. Bei den normalen Alkoholen schwanken die Unterschiede wie folgt:

Alkohole . .	C_2H_6O	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$	$C_8H_{16}O$
Siedepunkte .	78,4	97,0	116,0	137,0	156,6	192,0
Unterschiede		18,6	19,0	21,0	19,6	$2 \times 17{,}7$

Im Allgemeinen scheinen sie jedoch mit wachsendem Molekulargewicht abzunehmen, so ausser bei den schon genannten normalen Paraffinen und Jodiden auch bei den Bromiden, Chloriden, Acetaten, Fettsäuren, Aethylestern, Propylestern u. s. f. Es giebt auch Fälle, in denen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt Zunahme der Siedepunktsdifferenzen stattfindet. Kurz: man sieht „dass die Sätze von Kopp zwar in grossen Zügen überall Geltung behalten, dass aber regelmässige Abweichungen von denselben unverkennbar sind".

An Stelle des umfassenden Kopp'schen Gesetzes sind nun eine grosse Reihe von beschränkten Einzelgesetzen ermittelt und aufgestellt

[1]) Ostwald, l. c., S. 326.

worden, wegen deren jedoch auf die Specialarbeiten verwiesen werden muss, die übrigens im Vorstehenden meist erwähnt sind.

Eines nur möchte ich hervorheben: Wenn man das Verhältniss $\frac{\vartheta}{\vartheta_0}$ für einen und denselben Stoff bei zwei verschiedenen Drucken berechnet, so soll dieses Verhältniss für chemisch nahe stehende Substanzen von fast gleicher Grösse sein. Nernst und Hesse[1]) geben nach O. Schumann folgende Zusammenstellung:

Substanz	Siedepunkt		$\frac{\vartheta}{\vartheta_0}$
	ϑ bei 760 mm	ϑ_0 bei 200 mm	
Methylformiat, $C_2H_4O_2$ . .	305,3	273,7	1,115
Methylacetat, $C_3H_6O_2$ . . .	330,5	296,5	1,115
Methylpropionat, $C_4H_8O_2$.	352,9	316,7	1,114
Methylbutyrat, $C_5H_{10}O_2$ . .	375,3	336,9	1,114
Methylvalerat, $C_6H_{12}O_2$ . .	389,7	350,2	1,113
Aethylformiat, $C_3H_6O_2$ . .	327,4	293,1	1,117
Aethylacetat, $C_4H_8O_2$ . . .	350,1	314,4	1,114
Aethylpropionat, $C_5H_{10}O_2$.	371,3	333,7	1,113
Aethylbutyrat, $C_6H_{12}O_2$ . .	392,9	352,2	1,116
Aethylvalerat, $C_7H_{14}O_2$ . .	407,3	365,3	1,115
Propylformiat, $C_4H_8O_2$. . .	354,0	318,0	1,113
Propylacetat, $C_5H_{10}O_2$ . . .	373,8	336,0	1,112
Propylpropionat, $C_6H_{12}O_2$.	395,2	358,0	1,113
Propylbutyrat, $C_7H_{14}O_2$ . .	415,7	374,2	1,111
Propylvalerat, $C_8H_{16}O_2$ . .	428,9	385,6	1,112

Die Verhältnisszahlen schwanken nur zwischen 1,117 und 1,111. Ein Gang mit zunehmendem Gehalt an CH_2 ist mit Sicherheit höchstens bei den Methylverbindungen festzustellen. Ausserdem sieht man, dass isomeren Verbindungen in der That nicht genau die gleiche Siedetemperatur zukommt, wie schon früher erwähnt. So haben wir

	bei 760 mm	bei 200 mm
Methylacetat . . .	$\vartheta = 330{,}5$	296,5
Aethylformiat . . .	$\vartheta = 327{,}4$	293,1
Methylpropionat . .	$\vartheta = 352{,}9$	316,7
Aethylacetat	$\vartheta = 350{,}1$	314,4
Propylformiat . . .	$\vartheta = 354{,}0$	318,0

[1]) Vergl. insbesondere Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkt, Braunschweig 1893, S. 14.

	bei 760 mm	bei 200 mm
Methylbutyrat . . .	$\vartheta = 375{,}3$	336,9
Aethylpropionat . .	$\vartheta = 371{,}3$	333,7
Propylacetat . . .	$\vartheta = 373{,}8$	336,0
Methylvalerat . . .	$\vartheta = 389{,}7$	350,2
Aethylbutyrat . . .	$\vartheta = 392{,}9$	352,2
Propylpropionat . .	$\vartheta = 395{,}2$	358,0
Aethylvalerat . . .	$\vartheta = 407{,}3$	365,3
Propylbutyrat . . .	$\vartheta = 415{,}7$	374,2

Nicht nur sind die Siedetemperaturen verschieden in den fünf Gruppen isomerer Verbindungen, sondern es bleibt nicht einmal die Reihenfolge gewahrt.

Nach Schrader[1]) soll bei isomeren Verbindungen die Säure stets höhere Siedetemperatur haben als die isomere Aetherart und die Unterschiede können sehr bedeutend sein. So ist für Essigsäure $t_s = 117^0$ und für das isomere Ameisensäuremethyl $t_s = 33^0$, für Propionsäure $t_s = 142^0$ und für das isomere Ameisensäureäthyl $t_s = 55^0$ u. s. f.

Van't Hoff nimmt an, dass solche unerwartet hochsiedende Stoffe wie Essigsäure im flüssigen Zustande bezw. ein hohes Molekulargewicht haben. Zu diesen Stoffen soll auch Wasser gehören, welches als H_2O eigentlich schon bei -63^0 sieden sollte[2]).

Bei chemisch vergleichbaren Substanzen soll ferner mit wachsendem Molekulargewicht die Siedepunktsdifferenz abnehmen. Uebrigens finden die Verschiedenheiten bei verschiedenen Drucken im gleichen Sinne statt und sind auch fast von gleicher Grösse.

Wir gehen nun über zu der wichtigsten Siedetemperatur, der kritischen Temperatur. Diese ist bereits im ersten Bande sehr vollständig behandelt, hier kommt es also nur noch auf Einzelheiten an. Die kritische Temperatur liegt um so höher, je höher die normale Siedetemperatur ist. Als allgemein angenäherte Regel kann gelten, dass die normale absolute Siedetemperatur um die Hälfte ihres Werthes zu vergrössern ist, um zur kritischen Temperatur zu gelangen. Die reducirte Siedetemperatur beträgt hiernach etwa $^2/_3$. Nennen wir die normale Siedetemperatur ϑ_s, die kritische Temperatur ϑ', so wäre

$$\vartheta_s = {}^2/_3\,\vartheta'$$

angenähert. Der Factor von ϑ' liegt zwischen etwa 0,56 (bei Schwefelkohlenstoff) und 0,73 (bei Chlorwasserstoff). Ein Zusammenhang zwischen der kritischen Temperatur und der chemischen Constitution hat noch nicht ermittelt werden können. Pawleski stellt als Regel

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 11, S. 998.
[2]) Vorlesungen über theoretische Chemie, Braunschweig 1900, S. 45.

auf, dass isomere Ester gleiche kritische Temperatur haben. Wichtiger noch wäre die Regel, wonach in homologen Verbindungen die kritische Temperatur um stets den nämlichen Betrag die Siedetemperatur übersteigen würde.

Hiernach haben wir zur Beurtheilung beider Regeln:

Substanz	Formel	t'	$t' - t_s$
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	238,6	182,9
Methylacetat	„	239,8	182,7
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	267,4	182,3
Aethylacetat	„	256,5	181,5
Methylpropionat	„	262,7	182,7
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	282,4	182,1
Aethylpropionat	„	280,6	182,1
Methylbutyrat	„	273,6	181,9
Amylformiat	$C_6H_{12}O_2$	304,6	182,8
Butylacetat	„	305,9	182,2
Isobutylacetat	„	295,8	181,2
Propylpropionat	„	304,8	182,5
Aethylbutyrat	„	304,3	182,6
Aethylisobutyrat	„	290,4	181,8
Isobutylpropionat	$C_7H_{14}O_2$	318,7	182,9
Propylbutyrat	„	326,6	182,3
Propylisobutyrat	„	316,0	182,6

woraus sich ergiebt, dass wenigstens bei den angeführten Substanzen diese beiden Regeln angenähert zutreffen. Besonders auffallend ist die Uebereinstimmung der Zahlen in der letzten Columne. Ostwald hat jedoch nachgewiesen, dass auch sehr erhebliche Abweichungen vorhanden sind. So schwanken bei den normalen Paraffinen die $t' - t_s$ zwischen 163° und 210°, bei Alkoholen zwischen 110° und 174° u. s. f.

Aus der obigen Zusammenstellung ist noch zu ersehen, dass in homologen Reihen die kritische Temperatur mit Zunahme an Kohlenstoffgehalt ebenfalls zunimmt, die Zunahme beträgt gegen 18 bis 20° für je ein CH_2, was ungefähr dem Kopp'schen Gesetze entsprechen würde. So ist auch für Essigsäure ($C_2H_4O_2$) $t' = 321{,}5°$ und für Propionsäure ($C_3H_6O_2$) $t' = 339{,}9$, also um 18,4 grösser. Aber für Dimethylamin (NC_2H_7) ist $t' = 163{,}0$ und für Trimethylamin (NC_3H_9) nur $t' = 160{,}5°$. Hier stimmt also die Regel gar nicht. Kurz, von den kritischen Temperaturen gilt das nämliche, was von den Siedetemperaturen allgemein gesagt ist, dass sie nicht durch die chemische Zusammensetzung allein, sondern auch durch den chemischen Aufbau der Stoffe bestimmt sind, wodurch im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft die Uebersicht ausserordentlich erschwert ist. Ueber alles

andere, den kritischen Zustand betreffende, ebenso wie über die sogenannten übereinstimmenden Zustände, ist auf den letzten Abschnitt des ersten Bandes zu verweisen.

Von der Dampfdichte der Flüssigkeiten ist nicht viel bekannt. Das Gesetz von Herwig ist bereits angeführt. Zeuner setzt für Wasserdampf als Function der Spannung

$$p v^{1,0646} = 1{,}7049,$$

andere bedienen sich anderer Interpolationsformeln. Wie man auf Grund der Zustandsgleichungen die nöthigen Beziehungen ableitet, ist in Bd. I, S. 450 ff. gezeigt. Hier ist noch auf einen merkwürdigen Satz hinzuweisen, den van der Waals aus thermodynamischen Betrachtungen abgeleitet hat[1]). Wir gehen von der Formel 28) auf S. 429 von Bd. I aus und ersetzen darin Jr durch seinen Werth nach Gleichung 24_2) an gleicher Stelle, so wird

$$31) \qquad \frac{U_1 - U_2}{v_1 - v_2} + p = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}.$$

Betrachten wir p zuerst als Function von ϑ und v_1, sodann als solche von ϑ und v_2, so wird im ersten Fall

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v_1} + \left(\frac{\partial p}{\partial v_1}\right)_{\vartheta} \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta},$$

im zweiten Falle

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v_2} + \left(\frac{\partial p}{\partial v_2}\right)_{\vartheta} \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}.$$

Andererseits ist nach Gleichung 45) auf S. 84 und nach Gleichung 58) auf S. 86 des ersten Bandes

$$32) \qquad \begin{cases} \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v_1} = p + \left(\frac{\partial U_1}{\partial v_1}\right)_{\vartheta} \\ \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v_2} = p + \left(\frac{\partial U_2}{\partial v_2}\right)_{\vartheta} \end{cases},$$

somit

$$33) \qquad \begin{cases} \frac{U_1 - U_2}{v_1 - v_2} = \frac{\partial U_1}{\partial v_1} + \left(\frac{\partial p}{\partial v_1}\right)_{\vartheta} \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} \\ \frac{U_1 - U_2}{v_1 - v_2} = \frac{\partial U_2}{\partial v_2} + \left(\frac{\partial p}{\partial v_2}\right)_{\vartheta} \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} \end{cases}.$$

Nun setzt van der Waals, seiner Theorie von der Constitution der Substanzen entsprechend,

$$34) \qquad U_1 = -\frac{a}{v_1} + \Phi(\vartheta), \quad U_2 = -\frac{a}{v_2} + \Phi(\vartheta),$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 36 (1901), S. 461 ff.

alsdann wird

$$v_1 \frac{\partial U_1}{\partial v_1} = \frac{a}{v_1}, \quad v_2 \frac{\partial U_2}{\partial v_2} = \frac{a}{v_2}$$

und es ergiebt sich

35) $$v_1 \left(\frac{\partial p}{\partial v_1}\right)_\vartheta \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} = - v_2 \left(\frac{\partial p}{\partial v_2}\right)_\vartheta \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}.$$

Die Grössen

$$-\frac{1}{v_1}\left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right)_\vartheta = \beta_1, \quad -\frac{1}{v_2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_\vartheta = \beta_2$$

sind die relativen Compressionscoëfficienten, also haben wir

36) $$\frac{dv_1}{\beta_1} = -\frac{dv_2}{\beta_2}.$$

Diese Formel hängt, wie gesagt, von der Hypothese ab, welche van der Waals über die innere Energie der Substanzen gemacht hat. Sie bleibt bestehen, wie van der Waals selbst hervorhebt, auch wenn a eine Function der Temperatur sein sollte. Nimmt man ferner den Clausius'schen Ausdruck für die innere Energie an, so geht die Gleichung über in

$$\frac{v_1 + \beta}{v_1} \frac{dv_1}{\beta_1} = - \frac{v_2 + \beta}{v_2} \frac{dv_2}{\beta_2}.$$

Van der Waals hat seine Formel einer Prüfung unterzogen, und zwar mangels geeigneter experimenteller Ermittelungen nur für geringe Drucke, es darf dann nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze

$$-\frac{1}{v_1}\left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right)_\vartheta = \frac{1}{p}$$

gesetzt werden und damit bekommt man

37) $$\frac{dv_2}{\beta_2} = p\,dv_1.$$

Auf das Volumen bei kritischer Temperatur bezogen sind nun nach Sidney Young für Aether zusammenhängende Paare von v_1, v_2:

v_1	dv_1	v_2	dv_2
28,3	11,2	0,4033	— 0,0176
17,1	4,95	0,4209	— 0,0159
12,15	3,77	0,4368	— 0,0228
8,38		0,4596	

Die absoluten Temperaturen für die dv sind 354,5, 371,9, 387,6, die Drucke in Atmosphären etwa 4,1, 6,35, 8,9. Hiernach bekommen wir, wenn die Formel zur Berechnung von β_2 verwendet wird:

$\beta_2 = 0{,}000\,383$ bei $t = 81{,}5$
$\beta_2 = 0{,}000\,506$ „ $t = 98{,}9$
$\beta_2 = 0{,}000\,650$ „ $t = 114{,}6.$

Die unmittelbare Ermittelung nach Amagat ergab für die gleichen Temperaturen die Zahlen 0,000 367; 0,000 555; 0,000 672. Die Zahlen sind zwar sämmtlich grösser, gleichwohl muss die Uebereinstimmung als eine gute bezeichnet werden, welche auch noch für niedrigere Temperaturen nachgewiesen wird.

Demnach hätten wir für den Zusammenhang zwischen dem Volumen des Dampfes und dem der Flüssigkeit mit grosser Annäherung

38) $$\frac{dv_1}{dv_2} = -\frac{\beta_1}{\beta_2}.$$

Haben Flüssigkeit und Dampf gleiches Molekulargewicht, so ist auch

39) $$\frac{dv_1}{dv_2} = -\frac{\beta_1}{\beta_2}.$$

Das Molekularvolumen der Gase ist bekanntlich für alle idealen Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich gross. Bei Flüssigkeiten findet eine solche Beziehung nicht statt. Wie sich Flüssigkeiten im kritischen Zustande in dieser Hinsicht verhalten, ist Bd. 1, S. 469 discutirt, die Flüssigkeiten wären in diesem Zustande bis zu einem gewissen Grade mit einander vergleichbar. Für andere Temperaturen Vergleichungen auszuführen, ist allgemein noch nicht gelungen. Kopp hat jedoch auf Gesetzmässigkeiten hingewiesen, wenn man die Flüssigkeiten bei den Siedetemperaturen untersucht. Diese Gesetzmässigkeiten finden in grossen Zügen in der That statt und sind darum mitzutheilen [1]).

Isomere Verbindungen haben nahezu gleiches Molekularvolumen, so:

Essigsäure,	$C_2H_4O_2$ . . . 63,7	Methylbutyrat,	$C_5H_{10}O_2$ . . 126,5
Methylformiat,	„ . . . 63,4	Aethylpropionat,	„ . . 125,8
Propionsäure,	$C_3H_6O_2$ . . . 85,4	Methylvalerat,	$C_6H_{12}O_2$ . . . 149,2
Aethylformiat,	„ . . . 85,3	Aethylbutyrat,	„ . . . 149,3
Methylacetat,	„ . . . 84,8	Butylacetat,	„ . . . 149,3
Buttersäure,	$C_4H_8O_2$ 107,1	Amylformiat,	„ . . . 149,8
Aethylacetat,	„ 107,6	Aethylvalerat,	$C_7H_{14}O_2$ . . . 173,6
Valeriansäure,	$C_5H_{10}O_2$ . . . 130,7	Amylacetat,	„ . . . 174,4

Die vorstehende Zusammenstellung giebt ferner für die einzelnen Gruppen der Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$ die Mittelwerthe

Molekularvolumen: . . .	85,2	107,3	127,7	149,5	174,0
Differenz		22,1	20,4	21,8	24,5

Im Durchschnitt ist hiernach die Differenz für ein CH_2 gleich 22,2. Nach Kopp soll überhaupt bei analogen Verbindungen derselben

[1]) Ostwald, l. c., S. 356 ff.

Differenz in der Zusammensetzung auch die gleiche Differenz im Molekularvolumen entsprechen. Das trifft annähernd zu in der Reihe der Ester, der Alkohole, der Säuren, Aldehyde u. s. f. Die Differenz für ein CH_2 ist sogar in allen diesen Reihen fast die nämliche, gegen 22.

Wie schon bemerkt, sind auch erhebliche Abweichungen von diesen Regeln vorhanden; bei isomeren Verbindungen wächst im Allgemeinen das Molekularvolumen mit der Siedetemperatur, in manchen Fällen nimmt es jedoch ab. Ferner entspricht auch nicht immer einem CH_2 in allen Verbindungen das nämliche Molekularvolumen von 22.

Kopp ging von der Annahme aus, dass jedes Element in allen Verbindungen stets das nämliche Molekularvolumen besitzt. Bei Sauerstoff jedoch musste er eine Ausnahme machen; dem vollständig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff musste er ein anderes Volumen zuschreiben als dem mit zwei verschiedenen Atomen vereinigten. Nennt man mit Ostwald den ersteren Sauerstoff Carbonyl-Sauerstoff, den anderen Hydroxyl-Sauerstoff und bezeichnet den einen mit O, den anderen mit O′, so wäre nach Kopp das Molekularvolumen einer Verbindung $C_m H_n O_p O'_q$ gleich

$$v = 11{,}0\, m + 5{,}5\, n + 12{,}2\, p + 7{,}8\, q.$$

Die Zahlen geben die Atomvolumina der Elemente C, H, O, O′.

Später war man genöthigt, auch für Schwefel und Stickstoff mehrere Molekularvolumina anzunehmen. Die ferneren Untersuchungen von Schiff und Lossen zwangen zuletzt, die Anschauung, dass die Elemente in allen Verbindungen ihr Volumen beibehalten, ganz aufzugeben, und diese Anschauung als nur angenähert zutreffend anzusehen. Nach Schröder sollen alle Elemente so aus Atomen zusammengesetzt sein, dass in jeder Verbindung alle Atome (gleichviel welchem Element angehörig) das nämliche Volumen aufweisen, oder ein Volumen, welches ein ganzes Vielfaches eines bestimmten Volumens ist. Dieses charakteristische „Elementaratomvolumen", eine Stere, ist jedoch für verschiedene Verbindungen verschieden und variirt zwischen 6,7 und 7,5. So beträgt es nach Ostwald's Berechnung in der Reihe der

Kohlenwasserstoffe: 6,89; 6,99; 6,82; 7,11; 7,23
Alkohole: . . . 7,12; 6,91; 6,77; 6,88; 6,78; 6,78; 6,81; 6,74; 7,09
Ester: . . . . 6,97; 7,06; 7,11; 7,19; 7,24; — ; 6,85
Säuren: 7,04; 7,08; 7,05; 7,14; 7,26; 7,43; 7,45; 7,47
Aldehyde: . . . 7,11; 7,05; 7,18; 7,01; 7,18; 6,93; 7,27

Als allgemeine Regel dient: die Zahl der Steren in einer Verbindung von C, H und O ist gleich der Zahl der Atome vermehrt um eine Stere für jedes Atom Carbonylsauerstoff und um eine Stere für jede Doppelbindung des Kohlenstoffs. Die Regel ist sehr bequem, aber wegen Verschiedenheit der Einheit, der Stere, für verschiedene Verbindungen doch nur von be-

schränktem praktischen Werth. Ihre Bedeutung liegt mehr auf theoretischem Gebiete.

Ramsay und Young[1]) haben gefunden, dass für alle von ihnen untersuchten Stoffe die Grösse $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\vartheta$ fast den nämlichen Werth hatte. In diesem Falle wäre also nach der Verdampfungsformel auch

$$40) \qquad \frac{r}{v_1 - v_2} = c,$$

wo c eine für alle Stoffe gleiche Zahl bedeuten würde, und bei Flüssigkeiten, welche gleiches Molekulargewicht haben wie die Dämpfe

$$41) \qquad \frac{mr}{v_1 - v_2} = c.$$

Gehören aber die Stoffe zu denjenigen, für welche das Gesetz von Trouton gilt (Bd. 1, S. 455 f.), so ist $\frac{mr}{\vartheta} = c_1$, woselbst abermals c_1 eine bestimmte Zahl ist (gegen 22 etwa), und in diesem Falle wird

$$42) \qquad v_1 - v_2 = a\vartheta.$$

Die Dampfdichte wäre hiernach fast genau proportional der Siedetemperatur und der Factor für alle Stoffe gleich. Das erinnert an das vorhin für isomere Stoffe aufgestellte Gesetz, bei denen ja auch die Siedetemperaturen fast gleichen Werth haben. Die Thatsache jedoch, dass es isomere Stoffe giebt, deren Molekularvolumen bei grösserer Siedetemperatur gleichwohl kleiner ist, als dem Durchschnitt entspricht, deutet darauf hin, dass Ramsay-Young's Regel doch nur angenähert zutrifft. Uebrigens hätten wir nach dieser Regel auch

$$43) \qquad U_1 - U_2 = (Jc - p)(v_1 - v_2),$$

d. h. für verschiedene Stoffe wäre das Verhältniss der Energieänderung zu der Volumenänderung beim Uebergange vom flüssigen Zustande zum dampfförmigen eine lineare Function der Spannung. Das entsprechende Verhältniss für die Aenderung der Entropie müsste umgekehrt proportional der Siedetemperatur sein. Bei Stoffen, welche dem Trouton'schen Gesetz entsprechen, wäre sogar die Entropieänderung gleich gross.

Letztere Behauptung fliesst aus der Gleichung 27) auf Seite 429 des ersten Bandes, nach welcher ist

$$44) \qquad \Delta S = S_1 - S_2 = \frac{1}{J}(v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{r}{\vartheta}.$$

Die Grösse links bezeichnet die Aenderung der Entropie bei dem Uebergange einer Masseneinheit Flüssigkeit von der Temperatur ϑ in ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 1, S. 249.

sättigten Dampf gleicher Temperatur. Geht nicht eine Masseneinheit, sondern eine Masse M in Dampf über, so ist die Aenderung

45) $$M \Delta S = \frac{Mr}{\vartheta}.$$

Nun ist die ganze Entropie S von Flüssigkeit und Dampf bezogen auf Masseneinheit

46) $$S = S_2 (1 - M) + M S_1 = S_2 + M (S_1 - S_2) = S_2 + \frac{Mr}{\vartheta}.$$

Demnach wäre in den vorbezeichneten Fällen die ganze Entropie allein abhängig von der Natur der Flüssigkeit, nicht von der des daraus entstehenden Dampfes, oder: gesättigte Dämpfe isomerer Verbindungen hätten bei gleicher Spannung gleiche Eigenschaften. Uebrigens spielt die letzte Gleichung eine grosse Rolle namentlich in der technischen Wärmelehre, sie dient zur Ermittelung condensirter Flüssigkeitsmengen. Gewöhnlich setzt man dabei

47) $$S_2 = A + C \, lg \, \vartheta,$$

woselbst C die Wärmecapacität der Flüssigkeit bezeichnet, was sich bis zu einem gewissen Grade als ausreichend erwiesen hat. Vergleicht man dieses mit der entsprechenden Beziehung 43) auf Seite 193 des ersten Bandes für ideale Gase, so setzt also die obige Annahme voraus, dass hinsichtlich der Entropie Flüssigkeiten sich annähernd wie Gase verhalten, und ausserdem, dass v bei Flüssigkeiten mit der Temperatur nur sehr wenig variabel ist; letzteres trifft allerdings zu. Gilt übrigens die Trouton'sche Beziehung, so entspricht (Seite 456 des ersten Bandes) die Entropie einer Flüssigkeit überhaupt derjenigen eines Dampfes und das mag zur Stütze jener einfachen Annahme dienen.

Lewis[1]) hat noch andere Beziehungen abgeleitet, die trotz unzureichender Begründung wegen ihrer, anscheinend allgemeinen, Bedeutung erwähnt sein mögen. Er geht von der freien Energie aus. Nach 95) auf Seite 101 des ersten Bandes haben wir

48) $$F = \vartheta \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v + U.$$

Bei Gasen und — wie wir später sehen werden — auch bei verdünnten Lösungen ist nun, Bd. 1, S. 194, Gleichung 4)

49) $$F = J\vartheta \, [c_v - S_0 - \frac{1}{J} \, lg \, (\vartheta^C v^E)],$$

also für zwei Zustände in einem isothermischen Vorgang

50_1) $$F_2 - F_1 = J\vartheta \left[(c_v)_2 - (c_v)_1 - \frac{1}{J} \, lg \, \frac{v_2^E}{v_1^E}\right]$$

[1]) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences Bd. 35 (1900), S. 3 ff.

oder

$$50_2) \qquad F_2 = (F) - R\vartheta \log v_2,$$

wo (F) eine neue Grösse ist. Daraus folgt dann

$$51_1) \qquad \left(\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v - R \log v_2.$$

Erweitern wir jetzt die allgemeine Gleichung 48) für F dadurch, dass wir rechts eine zunächst willkürliche Grösse f hinzufügen, so können wir darin unter F auch das F_2 verstehen, und indem wir jetzt die Indices weglassen, wird zunächst für constantes ϑ gemäss 51_1)

$$51_2) \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v - R \log v,$$

somit nach der allgemeinen Gleichung 48) für F, indem wir diesen Werth als ersten Näherungswerth einführen,

$$52) \qquad F = \vartheta \left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v - R\vartheta \log v + f + U$$

und nach nochmaliger Differentiation

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v + \vartheta \left(\frac{\partial^2 (F)}{\partial \vartheta^2}\right)_v - R \log v + \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v.$$

Dieses soll mit der ersten Gleichung 51_2) für $\frac{\partial F}{\partial \vartheta}$ übereinstimmen, also ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = - \vartheta \left(\frac{\partial^2 (F)}{\partial \vartheta^2}\right)_v - \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v.$$

Die Grösse links vom Gleichheitszeichen giebt $J c_v$, es wird demnach

$$\left(\frac{\partial^2 (F)}{\partial \vartheta^2}\right)_v = - \frac{J c_v}{\vartheta} - \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{1}{\vartheta}$$

und

$$\left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v = - J \int \frac{c_v}{\vartheta} d\vartheta - \int \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + h,$$

wo h eine Function allein von v ist. Jetzt haben wir nach Gleichung 52)

$$F = - J\vartheta \int \frac{c_v}{\vartheta} d\vartheta - \vartheta \int \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \vartheta h + U + f - R\vartheta \log v$$

oder wenn

$$h + \frac{1}{\vartheta}\left[f - \vartheta \int \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{d\vartheta}{\vartheta}\right] = H$$

gesetzt wird,

$$53) \qquad F = - R\vartheta \log v - J\vartheta \int \frac{c_v}{\vartheta} d\vartheta + U + H\vartheta.$$

Ich ersetze R durch $m_k \overline{R}$ und nehme an, dass es sich um n_k Gramm-Molekeln handelt, die freie Energie gehöre einem Aggregate von verschiedenen Substanzen an, alsdann haben wir

$$54) \qquad F = -\overline{R}\vartheta \Sigma n_k m_k \lg v_k - J\vartheta \int \Sigma n_k m_k \frac{(c_v)_k}{\vartheta} d\vartheta$$
$$+ \vartheta \Sigma n_k m_k H_k + \Sigma n_k m_k U_k$$

und für zwei durch einen isothermischen Vorgang verbundene Zustände, die durch Indicesaccente unterschieden sind, wenn man noch setzt

$$\Sigma n_k m_k c_{v_k} = C_v, \ \Sigma n_k m_k H_k = \mathfrak{H}, \ \Sigma n_k m_k U_k = \mathfrak{U}$$

$$55) \qquad F'' = F' - R\vartheta \lg \frac{\mathfrak{v}_1''^{n_1''} \mathfrak{v}_2''^{n_2''} \ldots \mathfrak{v}_r'^{n_a''}}{\mathfrak{v}_1'^{n_1'} \mathfrak{v}_2'^{n_2'} \ldots \mathfrak{v}_b'^{n_b'}} - J\vartheta \int \frac{C_v'' - C_v'}{\vartheta} d\vartheta$$
$$+ \vartheta(\mathfrak{H}'' - \mathfrak{H}') + \mathfrak{U}'' - \mathfrak{U}'.$$

Dieser Ausdruck nun soll für die freie Energie ganz allgemein bestehen. Wenn man den Rechnungsgang genauer betrachtet, so beruht alles offenbar auf einem sehr unsicheren Näherungskalkul; allgemein gilt also die Formel kaum. Nach 33_1) S. 97 von Bd. 1 ist in jedem isothermischen Process

$$56) \qquad dW = -dF,$$

also falls es sich um Ausdehnung unter constantem Druck handelt,

$$57) \qquad F'' - F' = -\int p\, d\mathfrak{v} = -p \int d\mathfrak{v} = -p\, \mathfrak{V}.$$

Somit wird in diesem Falle

$$58) \qquad p\mathfrak{V} = \overline{R}\vartheta \lg \frac{\mathfrak{v}_1''^{n_1''} \mathfrak{v}_2''^{n_2''} \ldots \mathfrak{v}_a''^{n_a''}}{\mathfrak{v}_1'^{n_1'} \mathfrak{v}_2'^{n_2'} \ldots \mathfrak{v}_b'^{n_b'}} + J\vartheta \int \frac{C_v' - C_v'}{\vartheta} d\vartheta$$
$$- \vartheta(\mathfrak{H}'' - \mathfrak{H}') - (\mathfrak{U}'' - \mathfrak{U}'),$$

worin nach

$$59) \qquad \mathfrak{V} = \sum_{k=1}^{k=a} n_k'' \mathfrak{v}_k'' - \sum_{k=1}^{k=b} n_k' \mathfrak{v}_k'$$

ist. Die $\mathfrak{H}$ sind nur Function der $\mathfrak{v}$, nicht von ϑ.

Wir gehen nochmals zurück auf die Beziehung für eine einzelne Substanz. Es ist nach 53)

$$\frac{\partial F}{\partial v} = -R\frac{\vartheta}{v} - \vartheta J \int \frac{\partial c_v}{\partial v} \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{\partial U}{\partial v} + \vartheta \frac{\partial H}{\partial v},$$

somit wegen $p = -\dfrac{\partial F}{\partial v}$

60) $$p = + \frac{R\vartheta}{v} + \vartheta J \int \frac{\partial c_v}{\partial v} \frac{d\vartheta}{\vartheta} - \frac{\partial U}{\partial v} - \vartheta \frac{\partial H}{\partial v}.$$

Bei idealen Gasen ist $\frac{\partial c_v}{\partial v} = 0$, $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$, somit auch $\frac{\partial H}{\partial v} = 0$. Allgemein nimmt nun Lewis an, dass zwar c_v von v, nicht jedoch von ϑ abhängt; da nun H auch nur Function von v ist, so setzt er der obigen Formel entsprechend

61) $$p = \frac{R\vartheta}{v - f(v)} - \frac{\partial U}{\partial v},$$

was eine Art Zustandsgleichung ist, und erhält nun im Falle einer Flüssigkeit und ihres Dampfes

62) $$F_1 - F_2 = \int_{v_2}^{v_1} \frac{R\vartheta\, dv}{v - f(v)} + (U_2 - U_1).$$

Die weiteren Folgerungen, die Lewis aus dieser Gleichung unter Einführung vieler Vernachlässigungen zieht, kann ich übergehen, er bezeichnet sie selbst als mit der Erfahrung nicht in Einklang. Erinnern wir uns aber der Gleichung 26) auf Seite 429 des ersten Bandes, so würde folgen

$$0 = p\,(v_1 - v_2) - \int_{v_2}^{v_1} \frac{R\vartheta\, dv}{v - f(v)} + (U_2 - U_1)$$

oder zufolge der Gleichung 25) an gleicher Stelle

$$Jr = R\vartheta \int_{v_2}^{v_1} \frac{dv}{v - f(v)} = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta \int_{v_2}^{v_1} \frac{dv}{v - f(v)}$$

eine Gleichung für die latente Wärme. Für alle Stoffe, für welche das Trouton'sche Gesetz gilt, müsste dann $\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v - f(v)}$ einen und denselben Werth bei der Siedetemperatur unter gleichem Druck haben. Lewis nimmt an, dass $f(v)$ so klein gegen v ist, dass man von seiner Veränderlichkeit absehen darf. Dann wäre

$$log \frac{v_1 - b}{v_2 - b} = Const,$$

also $v_1 - b = A(v_2 - b)$, die Dampfdichte also eine lineare Function der Flüssigkeitsdichte, was aber der Erfahrung nicht entspricht. Also nützen diese letzteren Betrachtungen in unserem Falle wenig, man kann über die allgemeine Gleichung 58) nicht hinaus, welche für eine Flüssigkeit und ihren Dampf ergiebt

63) $$p\,(n_1 m_1 v_1 - n_2 m_2 v_2) = \overline{R}\,\vartheta\,(n_1 m_1 \log v_1 - n_2 m_2 \log v_2)$$
$$- J\,\vartheta \int [n_1 m_1 (c_v)_1 - n_2 m_2 (c_v)_2] \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \vartheta\,(n_1 m_1 H_1 - n_2 m_2 H_2)$$
$$+ (n_1 m_1 U_1 - n_2 m_2 U_2).$$

Die Grösse $n_1 m_1 (c_v)_1 - n_2 m_2 (c_v)_2 = 0$ zu setzen, wie es Lewis thut, ist kaum zulässig, und gewonnen wird damit auch nur wenig, da die Functionen H doch nicht bekannt sind. Also haben die vorstehenden Entwickelungen zunächst nur theoretisches Interesse, wenigstens für Flüssigkeiten und Dämpfe. Im kritischen Zustande ist $v_1 = v_2$, ebenso $U_1 = U_2, (c_v)_1 = (c_v)_2$, somit auch $H_1 = H_2$; mehr lässt sich über diese Function nicht aussagen, höchstens noch, dass sie nur von v abhängt.

Zuletzt habe ich noch einige Beziehungen zu erwähnen, welche zuerst Herr Wiebe[1]) entdeckt hat. Multiplicirt man die Siedetemperatur mit der wahren Ausdehnung einer Molekel der Flüssigkeit bei dieser Temperatur, so erhält man Zahlen, welche ganze Vielfache einer Zahl sind, die etwa 0,0036 beträgt. So ist:

Substanz	$\frac{dv}{d\vartheta}$	ϑ	$\frac{dv}{d\vartheta}\vartheta$	$\frac{dv}{d\vartheta}\vartheta = n\beta$
Schwefel	0,003015	722	2,17683	600 × 0,003628
Selen	0,001872	975	1,82520	500 × 0,003650
Tellur	0,001029	1421	1,46221	400 × 0,003655
Zink	0,000795	1315	1,04543	300 × 0,003485
Cadmium	0,001188	1135	1,34838	400 × 0,003371

Hiernach wäre

64) $$\vartheta \frac{dv}{d\vartheta} = n\beta.$$

n ist eine ganze Zahl, und β nimmt Herr Wiebe als dem Ausdehnungscoëfficienten 0,00366 der idealen Gase gleich an, was annähernd zutrifft. Eine entsprechende Beziehung soll für die Schmelztemperatur bestehen, darauf werden wir später zu sprechen kommen.

de Heen[2]) hat ein Gesetz aufgestellt, welches dem Wiebe'schen gleichkommt, sich aber auf den gewöhnlichen wahren Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit bei der Siedetemperatur bezieht. Für homologe chemische Verbindungen soll $\vartheta \frac{dv}{d\vartheta}$ einen und denselben

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1878, S. 788 ff.
[2]) Physique comparée, 1888, S. 169.

Werth haben. Zur Bestätigung dieses Gesetzes bringt er zahlreiche Beispiele bei. So liegt jenes Product

bei den	Alkoholen	zwischen	0,354	und	0,387
„ „	Chloriden der Alkohole .	„	0,420	„	0,437
„ „	Bromiden „ „ .	„	0,413	„	0,422
„ „	Jodiden „ „ .	„	0,394	„	0,399
„ „	Formiaten „ „ .	„	0,427	„	0,441
„ „	Acetaten „ „ .	„	0,432	„	0,448
„ „	Propionaten „ .	„	0,440	„	0,456
„ „	Butyraten „ „ .	„	0,451	„	0,465
„ „	Valeraten „ „ .	„	0,443	„	0,463
„ „	Benzoaten „ „ .	„	0,424	„	0,447
„ „	Oxalaten „ „ .	„	0,481	„	0,490
„ „	Kohlenwasserstoffen . .	„	0,434	„	0,460
„ „	Fettsäuren [1])	„	0,412	„	0,479
„	$PbCl_3$, $SbCl_3$, $AsCl_3$ . . .	„	0,394	„	0,398
„	$TiCl_4$, CCl_4, $SnCl_4$, $SiCl_4$.	„	0,402	„	0,440

Angenähert stimmt also die de Heen'sche Regel. Gleichwohl wird man geneigt sein, das Wiebe'sche Gesetz als das rationellere zu bezeichnen. Ausnahmen von beiden Gesetzen scheinen sicher festgestellt zu sein.

Der Vorgang der Verdampfung wird in der kinetischen Theorie der Substanzen nach Clausius in folgender Weise aufgefasst. Da die Molekeln alle möglichen Geschwindigkeiten haben, werden unter den über die Oberfläche der Flüssigkeit hinaus sich bewegenden auch solche sein, welche die Wirkungssphäre dieser Oberfläche verlassen. Diese werden dann in dem Raume über der Flüssigkeit als Dampfmolekel sich weiter bewegen. Im Laufe der Zeit wird die Flüssigkeit auf diese Weise mehr und mehr Molekeln verlieren. Ist der Raum über der Flüssigkeit frei, so können sich die Dampfmolekeln verlieren, und die Flüssigkeit verdunstet allmählich ganz. Ist dieser Raum geschlossen, so füllt er sich mit Molekeln mehr und mehr. Sobald jedoch die Zahl der Molekeln darin wächst, werden darunter einige sein, welche, von den anderen gestossen, in die Wirkungssphäre der Flüssigkeit und zuletzt in diese selbst zurückkehren. Wenn schliesslich in der Zeiteinheit ebenso viele Molekeln in den Dampfraum hinein gelangen, als aus diesem Raume in die Flüssigkeit zurückkehren, ist nach aussen Gleichgewicht erreicht, der Dampf ist gesättigt, hat einen bestimmten Druck und die Temperatur der Flüssigkeit.

Stefan [2]) hat nun darauf hingewiesen, dass unter der Annahme, dass die Anziehung der Dampfmolekeln auf einander gegen die der

[1]) Jedoch Ameisensäure 0,370.
[2]) Wiedem. Ann. Bd. 29, S. 658.

Flüssigkeitsmolekeln zu vernachlässigen ist, bei einer Flüssigkeit, die eben begrenzt ist, ebenso viel Arbeit erforderlich ist, ein Theilchen aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche zu schaffen, als es weiterhin von dieser Oberfläche ausser der Wirkungssphäre der Flüssigkeit zu bringen. Bei concaver Oberfläche findet diese Gleichheit nicht statt, vielmehr ist die zweite Arbeit grösser als die erstere, weshalb auch die Dampfdichte über einer concaven Fläche kleiner ausfällt als über einer ebenen (S. 71). Das Umgekehrte findet statt bei convexer Oberfläche. Ist nun S die von der Flüssigkeit auf ein Theilchen von der Masseneinheit ausgeübte Molekularkraft, ds der Weg des Theilchens, ϱ die Dichte der Flüssigkeit, so haben wir für jene Arbeit

$$65) \qquad A = \int \varrho S ds.$$

Nach den Gesetzen der Hydrodynamik ist aber $\varrho S ds$ die Druckänderung dp beim Uebergange von s nach $s + ds$, also bekommen wir, wenn die Dichte innerhalb der Flüssigkeit nicht variirt:

$$66) \qquad p_2 - p_1 = \varrho \int S ds = \varrho B.$$

Der Weg s ende in der Oberfläche und beginne in einer Entfernung gleich dem Wirkungsradius unterhalb derselben, dann ist B äquivalent der Verdampfungswärme, und die obige Stefan'sche Gleichung lehrt den molekularen Druck innerhalb der Flüssigkeit kennen, wenn der in der Oberfläche gegeben ist. Stefan wendet die Formel auf Aether an, setzt $\varrho = 0{,}73$, $B = 3526$ (wobei der Druck einer Atmosphäre auf ein Quadratcentimeter als Einheit genommen ist) und berechnet so $p_2 = 2574$ Atmosphären, wofür früher (S. 71) nach van der Waals ein anderer Werth namhaft gemacht ist. Eine noch grössere Zahl für p_2 ergiebt sich, wenn man die Dichte als variabel ansieht.

Stefan hat sodann den Vorgang der Verdampfung wie einen solchen der Diffusion der Dampfmolekeln durch Dampfmolekeln selbst, oder falls die Verdampfung in einem besonderen Gase vor sich geht, durch dieses Gas (Luft) behandelt. Demnach finden hier die in Abschnitt 43 des ersten Bandes entwickelten Gleichungen Anwendung.

Stefan behandelt den besonderen Fall, dass die Verdampfung in einer oben offenen Röhre stattfindet, an deren Mündung der Dampf stets (etwa durch einen dagegen quer geblasenen Luftstrom) entfernt wird, so dass schon unmittelbar über dieser Mündung Dampf nicht mehr vorhanden ist. Die Dichte des Dampfes nimmt dann von der Flüssigkeitsoberfläche nach der Röhrenmündung hin ab. Unmittelbar an der Flüssigkeitsoberfläche wird sie den ihr bei der betreffenden Temperatur zukommenden Betrag haben, an der Röhrenmündung wird sie Null sein. Die Grössen sollen dieselbe Bedeutung haben wie die in Abschnitt 43 gleichbezeichneten.

n_1, u_1 sollen sich auf den Dampf, n_2, u_2 auf das Gas beziehen, in welches der Dampf sich verbreitet. Die x-Axe (Axe der Röhre) beginne

in der Röhrenmündung, von dort bis zur Flüssigkeitsoberfläche sei die Strecke h, die Zahl der Dampfmolekeln in der Röhre bei $x = h$, an der Flüssigkeitsoberfläche, bezogen auf Streckeneinheit, sei N_1. Verdunstet innerhalb der Zeit dt von der Flüssigkeit eine Strecke dh, so nimmt die Zahl der Dampfmolekeln daselbst zu um $\frac{N\,dh}{dt}\,dt$, zugleich diffundiren jedoch Dampfmolekeln in das Gas hin und Gasmolekeln in den Dampf. Es bleiben aber von den Dampfmolekeln N_1 Molekeln zurück, also diffundiren $(N - N_1)\,\frac{dh}{dt}\,dt$ Dampfmolekeln aus dh heraus, und es wird bei $x = h$

$$67_1) \qquad n_1 u_1 = -(N - N_1)\,\frac{dh}{dt}.$$

Von dem Gase werden entgegengerichtet so viele Molekeln diffundiren, dass die Zahl n aller Molekeln an der Flüssigkeitsoberfläche erhalten bleibt, da sich sonst nichts geändert hat, somit muss sein:

$$67_2) \qquad n_2 u_2 = (n - N_1)\,\frac{dh}{dt},$$

und wir bekommen

$$68_1) \qquad n_1 u_1 + n_2 u_2 = (n - N)\,\frac{dh}{dt},$$

somit:

$$68_2) \qquad n_2 u_2 = (n - N)\,\frac{dh}{dt} - n_1 u_1.$$

Nun ist aber (Bd. 1, S. 346, Gleichung 18_1):

$$69) \qquad D\,\frac{\partial n_1}{\partial x} + \frac{n_1 n_2}{n}(u_1 - u_2) = 0,$$

also nach Einsetzung des Werthes von $n_2 u_2$, wegen $n_1 + n_2 = n$:

$$70) \qquad D\,\frac{\partial n_1}{\partial x} + n_1 u_1 + \frac{N - n}{n}\,n_1\,\frac{dh}{dt} = 0.$$

Differenziren wir diese Gleichung nach x und beachten, dass nach Gleichung 20) auf Seite 347 des ersten Bandes

$$71) \qquad \frac{\partial (n_1 u_1)}{\partial x} = -\frac{\partial n_1}{\partial t}$$

sein muss, so folgt

$$71_1) \qquad \frac{\partial n_1}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{N - n}{n}\,\frac{\partial n_1}{\partial x}\,\frac{dh}{dt}.$$

Das Integral dieser Gleichung muss für $x = 0$, $n_1 = 0$; für $x = h$, $n_1 = N_1$ geben. Ferner ebenfalls für $x = h$; $n_1 u_1 = -(N - N_1)\,\frac{dh}{dt}$,

also muss

$$72) \qquad D\frac{\partial n_1}{\partial x} = \frac{n - N_1}{n} N \frac{dh}{dt}; \; x = h$$

sein. Stefan, der alle diese Gleichungen abgeleitet hat, findet als Integral, welches der Differentialgleichung 71_1) und allen drei Bedingungen genügen kann,

$$73) \qquad n_1 = A\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\varepsilon^2 - 2\alpha\beta\varepsilon}\, d\varepsilon,\; h = 2\alpha\sqrt{Dt},\; \beta = \frac{N-n}{n}.$$

Für $x = 0$ ist offenbar $n_1 = 0$, für $x = h$ bekommt man wegen des Werthes von h

$$74) \qquad N_1 = A\int_0^{\alpha} e^{-\varepsilon^2 - 2\alpha\beta\varepsilon}\, d\varepsilon$$

als Beziehung zwischen A und α. Ferner ist zu Folge der Gleichung 72) für $x = h$

$$75) \qquad A e^{-\alpha^2 - 2\alpha^2\beta} = 2\alpha N \frac{n - N_1}{n}.$$

Diese in Verbindung mit der vorletzten Gleichung giebt eine Gleichung für α allein, nämlich

$$76) \qquad \alpha e^{\alpha^2 + 2\alpha^2\beta}\int_0^{\alpha} e^{-\varepsilon^2 - 2\alpha\beta\varepsilon}\, d\varepsilon = \frac{n N_1}{2N(n - N_1)}.$$

Stefan nimmt nun an, dass die Diffusion des Dampfes durch das Ablasen an der Röhrenmündung so unterstützt wird, dass, was an Dampf in der Zeiteinheit gebildet wird, sehr gross ist gegen Dampf und Luft zusammen, die auf der Flüssigkeitsoberfläche lagern; alsdann wird n gegen N sehr gross sein, also auch $\beta = \frac{N-n}{n}$ eine bedeutende Zahl angeben, so dass man ε^2 gegen $2\alpha\beta\varepsilon$ fortlassen kann und ebenso α^2 gegen $2\alpha^2\beta$. Alsdann geht die Gleichung für α über in

$$\alpha e^{2\alpha^2\beta}\int_0^{\alpha} e^{-2\alpha\beta\varepsilon}\, d\varepsilon = \frac{e^{2\alpha^2\beta} - 1}{2\beta} = \frac{n N_1}{2N(n - N_1)}$$

und zufolge des Werthes von β in

$$2\alpha^2 = \frac{n}{N - n} \log \frac{n(N - N_1)}{N(n - N_1)},$$

womit sich dann ergiebt

$$77_1) \qquad h^2 = \frac{n Dt}{2N} \log \frac{n}{n - N_1}.$$

Seien m, ϱ Molekulargewicht und Dichte der Flüssigkeit, m, ϱ_1 die gleichen Grössen für den Dampf, dann wird $\varrho = Nm$, $\varrho_1 = nm$ und indem wir den Dampf wie ein Gas behandeln, können wir setzen

$$nm = \varrho_1 = \varrho_0 \frac{p\vartheta_0}{p_0\vartheta}.$$

Da ferner N_1 in derselben Weise proportional dem Druck P des gesättigten Dampfes ist wie n dem beobachteten Druck, so geht die Formel über in

$$77_2) \qquad h^2 = \frac{\varrho_0}{2\varrho}\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\frac{pDt}{p_0} log\frac{p}{p-P_1}.$$

Die Gleichung stellt fest, in welcher Weise der Flüssigkeitsspiegel sich in Folge der fortschreitenden Verdampfung unter den angegebenen Bedingungen senkt. Sie ist einer Prüfung durch den unmittelbaren Versuch vom Urheber selbst und von anderen Forschern unterzogen worden [1]). Früher hatte Dalton angenommen, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit der Dampfspannung direct, dem Luftdruck umgekehrt proportional sein sollte. Dieses weicht von der obigen Formel ganz und gar ab und ist auch durch die vorbezeichneten Versuche dem Stefan'schen Gesetz gegenüber als unzureichend erwiesen worden. Doch hängt freilich vieles von den Bedingungen ab, unter denen die Verdampfung vor sich geht und die von den zur Ableitung der Formel angenommenen selbstverständlich beliebig abweichen können. Insbesondere soll nach Blasius [2]) der Einfluss der Schwere des Dampfes, dem in Stefan's Theorie keine Rechnung getragen ist, während doch die Röhren vertical stehen müssen, keineswegs zu vernachlässigen sein.

Ueber die zweite Grenztemperatur der Flüssigkeiten, die Erstarrungstemperatur, wird im nächsten Capitel gehandelt werden. Hier ist nur Folgendes zu bemerken. Wie Flüssigkeiten Siedeverzögerungen erfahren können, so auch Erstarrungsverzögerungen, sie vermögen unter Umständen noch weit unterhalb ihrer normalen Erstarrungstemperatur noch als Flüssigkeiten bestehen zu bleiben. Sie sind dann unterkühlt.

Die normale Erstarrungstemperatur fällt, wie alle Erfahrungen lehren, durchgängig mit der normalen Schmelztemperatur des festen Körpers, zu dem die Flüssigkeit erstarrt, zusammen. Wird nun unterkühlte Flüssigkeit zum Erstarren gebracht, so entwickelt sie bei dem Uebergang in den festen Zustand so viel Wärme, dass ihre Temperatur zur normalen Erstarrungstemperatur ansteigt. Es muss also innere Energie dabei frei werden,

[1]) Winkelmann, Wiedem. Ann. Bd. 33, S. 445 ff.
[2]) Wiedem. Ann. Bd. 40, S. 691 ff.

und hieraus folgt, dass Flüssigkeiten selbst unterkühlt immer noch mehr innere Energie besitzen als die entsprechenden festen Substanzen. Die theoretische Grenze der Unterkühlung ist offenbar gegeben, wenn die Flüssigkeit noch gerade einen solchen Energieüberschuss hat, dass dieser hinreicht, beim Erstarren ihre Temperatur bis zur normalen Erstarrungstemperatur zu heben. Nennen wir U_3 die innere Energie des festen Körpers, so wäre bei der Erstarrungstemperatur

78) $$U_2 - U_3 > 0,$$

und es bedeutet überhaupt $U_2 - U_3$ die innere Schmelzwärme, genau so wie $U_1 - U_2$ die innere Verdampfungswärme war. Nennen wir diese innere Schmelzwärme ϱ', so wäre hiernach ϱ' positiv und

79) $$U_2 - U_3 = J\varrho'.$$

Die tiefstmögliche Unterkühlungstemperatur ist dann gegeben durch die Gleichung

80) $$\int_{\vartheta_u}^{\vartheta_n} c\, d\vartheta = \varrho',$$

woselbst ϑ_n die normale Erstarrungstemperatur, ϑ_u die tiefstmögliche Unterkühlungstemperatur und c die specifische Wärme der Flüssigkeit bedeutet. Ist letztere constant, so hat man

81) $$\vartheta_n - \vartheta_u = \frac{\varrho'}{c}, \quad \vartheta_u = \vartheta_n - \frac{\varrho'}{c}.$$

ϱ' ist, soviel bekannt, immer positiv, also auch $\vartheta_n - \vartheta_u$; überschmolzen kann also eine Substanz nicht werden. Doch soll das Hydrat $NaCl + 2H_2O$, welches bei -12^0 C. schmilzt, unter Umständen noch bei $+15^0$ fest sein. Das wäre das Gegenstück zur Unterkühlung und ganz anormal, wenn nicht etwa chemische Umwandlung stattfindet. Die Gleichung 80) lehrt noch, dass, je geringer die innere Schmelzwärme, desto geringer auch die mögliche Unterkühlung ist. Gäbe es Flüssigkeiten, welche gar keine Wärme entwickeln, wenn sie erstarren, so wäre für sie $U_1 = U_2$ und $\vartheta_u = \vartheta_n$, diese liessen sich also überhaupt nicht unterkühlen. Unterhalb der tiefstmöglichen Unterkühlungstemperatur kann eine Flüssigkeit nicht bestehen, ohne zu erstarren, das ist also eine Art kritischer Temperatur, aber selbstverständlich nur eine Art kritischer Temperatur; die wirkliche kritische Temperatur zwischen dem flüssigen und festen Zustande (und zwischen dem gasförmigen und festen) ist in ganz anderer Weise zu definiren, nämlich so wie die zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande. Sie wird im nächsten Capitel behandelt werden. Uebrigens ist diese tiefste Unterkühlungstemperatur kaum für eine Substanz bekannt, für Wasser ist sie von Grätz zu etwa -27^0 C. geschätzt worden, was aber wohl nur die praktisch tiefst erreichbare Grenze ist, theoretisch wird sie viel tiefer heruntergehen. Welche Bedeutung sie in

der Theorie der Reibung der Flüssigkeiten gewonnen hat, ist Seite 80 aus einander gesetzt.

Die Unterkühlung einer Flüssigkeit ist, wie die Siedeverzögerung, nur möglich, sie tritt nur unter besonderen Umständen ein, namentlich wenn die Flüssigkeit frei von Erschütterungen und katalytischen Wirkungen gehalten wird. Wasser ist bis zu -20^0 unterkühlt worden. Phosphor bis $+24^0$ bei einer normalen Erstarrungstemperatur von $+44^0$, Schwefel gar bis $+20^0$, obwohl die normale Erstarrungstemperatur 110^0 beträgt. Das Verhalten des Schwefels ist auffallend, und nach der Grösse seiner Schmelzwärme nicht zu erwarten. Aber Schwefel ist ja eine sehr capriciöse Substanz, die in allen möglichen Modificationen existirt.

Den normalen Siedepunkt ϑ_s mit dem normalen Erstarrungspunkt ϑ_n hat Herr Wiebe[1]) durch eine sehr einfache Beziehung verbunden. Ist nämlich $\bar{c}$ die mittlere specifische Wärme zwischen ϑ_n und ϑ_s, so soll sein

82) $$2\,\alpha\, m\,\bar{c}\,(\vartheta_s - \vartheta_n) = 2\,\alpha\, m\,(t_s - t_n) = 1.$$

α bedeutet die mittlere Ausdehnung zwischen ϑ_n und ϑ_s bezogen auf Volumeneinheit. Folgende Zusammenstellung dient zur Stütze:

Element	m	α	$\bar{c}$	t_s	t_n	$\frac{2\,\alpha\, m\,\bar{c}}{(t_s - t_n)}$
S	31,98	0,000 2670	0,1710	447	113,6	1,02
Se	78,00	0,000 1696	0,0801	700	217	1,01
P	30,96	0,000 3556	0,1900	278	44,5	1,02
Hg	199,8	0,000 1882	0,0333	355,8	— 40	1,01

Die Zahlen der letzten Columne sind sich fast gleich. Ist v_s das Volumen der Flüssigkeit bei ϑ_s, v_n das bei ϑ_n, so können wir auch schreiben $v_s - v_n = v_n\,\alpha\,(\vartheta_s - \vartheta_n)$. Nach Wiebe wäre also auch

83_1) $$m\,\frac{v_s - v_n}{v_n}\,\bar{c} = Const.$$

oder

83_2) $$\frac{v_s - v_n}{v_n}\,\bar{g} = Const.,$$

woselbst $\bar{g}$ die mittlere molekulare Wärme bedeutet. Die mittlere molekulare specifische Wärme der Flüssigkeiten zwischen der normalen Erstarrungstemperatur und Siedetemperatur verhielte sich also bei verschiedenen Substanzen umgekehrt proportional deren Ausdehnung (bezogen auf Volumeneinheit) zwischen den genannten Temperaturen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1879, S. 788.

Elftes Capitel.

Die festen Körper.

63. Zustandsgleichung der festen Körper.

Ueber die Zustandsgleichung der festen Körper ist nicht viel bekannt. Früher war man geneigt, die festen Körper als Aggregate von Molekeln anzusehen, welche sich zwar ebenfalls bewegen, aber nicht in herumschweifender Weise, sondern um bestimmte Gleichgewichtslagen. Es sollte sich also um Schwingungen um feste Lagen handeln, die jedoch darin mit den Molekularbewegungen der flüssigen und gasförmigen Molekeln Aehnlichkeit haben sollten, dass die Bahnen sich ständig verlegten und dass die Geschwindigkeiten ständig variirten. Dass solche geordnete Schwingungen in einer festen Substanz möglich sind, ist aus der Wellenlehre des Lichtes bekannt. Hier handelt es sich um ungeordnete Schwingungen, wo weder zwischen den Bahnen der einzelnen Molekeln räumlich, noch zwischen den Bahnen derselben Molekel zeitlich irgend eine Beziehung besteht.

Nun tritt aber noch eine Schwierigkeit auf, deren man nicht so leicht Herr werden kann. Wenn ein Körper um eine Lage schwingen soll, so muss er entweder dazu äusserlich gezwungen sein, wie etwa eine Violinsaite, die an beiden Enden befestigt ist, oder es muss eine Kraft da sein, die ihn immer in die Gleichgewichtslage zurückzieht, also ihren Sitz in der Gleichgewichtslage hat. Der Unterschied ist augenscheinlich; im ersten Falle ist keine solche Kraft vorhanden, die Theilchen einer Violinsaite werden nicht in die Gleichgewichtslage gezogen, es sind vielmehr sämmtliche Kräfte innerhalb der Saite, welche der Dehnung der Saite widerstreben und deren Wirkung in steter Zusammenziehung der Saite sich äussert, wodurch diese nach einer Dehnung wieder stetig kürzer wird und, indem die seitlichen Kräfte an jeder Stelle in Folge der Krümmung der Saite auch quer zur Saite gerichtete Kräfte geben, demnach der früheren Lage zustrebt; von dieser Lage aus gehen keine Kräfte, die sie dahin zurückziehen. Schwingt dagegen eine Magnetnadel auf einer Spitze, so wird sie durch

eine bestimmte Kraft, den Erdmagnetismus, in die Gleichgewichtslage zurückgeführt. Freie Körper können offenbar nur in Folge einer Kraft um eine Gleichgewichtslage schwingen. Was soll das nun für eine Kraft sein bei einer Molekel, die im Inneren einer Substanz schwingt? Wir nehmen gewöhnlich an, dass alle auf eine Molekel wirkenden Kräfte von den umgebenden Molekeln herrühren. Es kann also wohl eine Molekel zu einer anderen Molekel hinschwingen, wenn diese ihr näher ist als alle anderen Molekeln, aber das ist durchaus verschieden von dem Schwingen um eine Gleichgewichtslage. Hiernach werden sich die Molekularbewegungen in festen Substanzen von denen in Flüssigkeiten nur dadurch unterscheiden, dass die Molekeln bei jenen an ein Bewegungsgebiet gebannt sind, innerhalb eines bestimmten Gebietes, wie man sich ausgedrückt hat, hin und her schwanken, bei diesen dagegen ihr Bewegungsgebiet beliebig ändern können und auch ändern.

Nun neigt man aber neuerdings auf Grund gewisser elektrischer Erscheinungen der Ansicht zu, dass auch bei festen Substanzen die Molekeln nicht auf bestimmte Bewegungsgebiete beschränkt sind, sondern dass sie auch in Schwärmen durch die Substanzen ziehen. Bei dieser Ansicht müssen wir dann freilich weiter annehmen, dass diese Schwarmbewegung weit langsamer vor sich geht als die zitternde Bewegung einer Molekel an Ort und Stelle, denn sonst wäre nicht zu erklären, warum man diese Schwarmbewegung durch äussere Einflüsse ordnen kann, ohne dass gleichwohl die Eigenschaften der Substanzen irgend eine Aenderung erfahren.

Durch diese Erweiterung der Bewegung in festen Substanzen sind letztere aber qualitativ den Flüssigkeiten und Gasen näher gebracht und da das Virialprincip ein sehr allgemeines ist (Seite 44 des ersten Bandes), so sollten hiernach die aus diesem abgeleiteten Zustandsgleichungen auch für feste Substanzen gelten, wenn auch mit anderen Constanten und vielleicht auch in vereinfachter Form.

Erübrigt sich hiernach anscheinend ein besonderes Eingehen auf die Molekularbewegung fester Substanzen, so ist es gleichwohl nicht ohne Interesse, bestimmte Ansichten hierüber zu verfolgen. Früher nahm man also an, dass die Molekeln in festen Substanzen sich so bewegen, als wenn sie durch irgend eine Kraft in die Gleichgewichtslage zurückgezogen werden; sie sollten also in der gewöhnlichen Bedeutung des Wortes um eine bestimmte Stelle schwingen. Es sei r der Abstand einer Molekel zur Zeit t von der Gleichgewichtslage, μ die Dichte der Substanz, $f(r)$ die Kraft, welche die Molekel scheinbar in die Gleichgewichtslage zurückführt, dann ist, wie man unter den üblichen Annahmen über die molekularen Kräfte und molekularen Bewegungen leicht nachweisen kann, wenn von Stössen abgesehen wird, nach irgend einer Richtung u

1) $$\frac{d^2u}{dt^2} = -\frac{4}{3}\pi\mu u\int_{\Delta_1}^{\Delta} r f(r)\,dr.$$

Δ_1 ist der mittlere Abstand zweier Molekeln, Δ bedeutet eine Grösse, über welche hinaus $f(r)$ stets Null ist, statt Δ kann auch beliebig ∞ gesetzt werden. Der Charakter der Bewegung ist bestimmt durch die Grösse Δ_1. Ist $\Delta_1 \geqq \Delta$, so ist die Bewegung einfach eine gleichförmig translatorische, wie sie bei Gasen stattfinden soll. Ist $\Delta_1 < \Delta$, so kann die Bewegung eine Schwingung sein oder eine Exponentialbewegung, je nachdem das Integral positive oder negative Werthe ergiebt. Ersteres ist zu erwarten für $f(r) > 0$, wodurch eine anziehende Kraft festgesetzt ist, letzeres für $f(r) < 0$. Bekanntlich ist früher angenommen worden, dass die molekularen Kräfte nicht lediglich in Anziehung bestehen sollen, sondern zunächst in Anziehungen, dann jedoch bei allzu verringertem Abstande der Molekeln in Abstossungen. Bei zu starker Compression könnte hiernach die stabile Schwingungsbewegung in eine labile Exponentialbewegung übergehen, welche die Molekeln aus einander treibt, sobald die comprimirende oder sonst wie zusammenhaltende Kraft aufhört zu wirken.

Für die stabile Bewegung haben wir

2) $$u = A\sin\frac{2\pi}{T}(t + t_0), \quad \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 = \frac{4}{3}\pi\mu\int_{\Delta_1}^{\Delta} r f(r)\,dr.$$

Die zweite Gleichung bestimmt die Schwingungszeit. Die Kraft $f(r)$ soll ein Potential φ haben, dann wird

3_1) $$\int r f(r)\,dr = \Delta\varphi(\Delta) - \Delta_1\varphi(\Delta_1) - \int_{\Delta_1}^{\Delta}\varphi(r)\,dr,$$

und indem wir nach dem Taylor'schen Satz entwickeln, also

$$\varphi(r) = \varphi(\Delta) + (r - \Delta)\frac{\partial\varphi}{\partial\Delta} + \frac{(r-\Delta)^2}{2!}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\Delta^2} + \cdots$$

setzen, geht das Integral über in

$$\int_{\Delta_1}^{\Delta}\varphi(r)\,dr = (\Delta - \Delta_1)\varphi - \frac{(\Delta_1-\Delta)^2}{2!}\frac{\partial\varphi}{\partial\Delta} - \frac{(\Delta_1-\Delta)^3}{3!}\frac{\partial^2\varphi\ldots}{\partial\Delta^2}$$

und es folgt

3_2) $$\int_{\Delta_1}^{\Delta} r f(r)\,dr = \Delta_1[\varphi(\Delta) - \varphi(\Delta_1)] + \sum_{k=2}^{k=\infty}\frac{(\Delta_1-\Delta)^k}{k!}\frac{\partial^{k-1}\varphi}{\partial\Delta^{k-1}}.$$

Nun ist $\varphi(\Delta) = 0$, ebenso $\frac{\partial\varphi}{\partial\Delta} = 0$, es bleibt also

$$3_3) \qquad \int_{\Delta_1}^{\Delta} r f(r)\, dr = -\Delta_1 \varphi(\Delta_1) + \sum_{k=2}^{k=\infty} \frac{(\Delta_1 - \Delta)^k}{k!} \frac{\partial^{k-1} \varphi}{\partial \Delta^{k-1}}.$$

Δ_1 sollte der mittlere Abstand der Molekeln von einander sein, demnach ist Δ_1 proportional $v^{\frac{1}{3}}$ anzusetzen, und es folgt hieraus

$$4_1) \qquad \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 = \frac{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{v},$$

wo F die durch die vorletzte Gleichung bestimmte Function ist. Die nächstliegende Annahme wäre, dass F als Potenzreihe dargestellt werden darf, wir hätten dann

$$4_2) \qquad \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 = \frac{\Sigma a_k v^{\frac{k}{3}}}{v} = \mu \Sigma a_k \mu^{-\frac{k}{3}},$$

wodurch die Schwingungszeit als Function der Dichte festgesetzt wäre. Innerhalb gewisser Grenzen wird eine solche Darstellung wohl zulässig sein.

Ist nun die Bewegung einer Molekel nach keiner Richtung hin beschränkt, so giebt T auch die wirkliche Dauer der Schwingung. Wenn jedoch die Molekeln gegen einander stossen — thatsächlich oder indem sie sich gegenseitig nicht zu nahe kommen lassen —, muss die wirkliche Schwingungsdauer Θ kleiner sein als T und ebenfalls die wirkliche Schwingungsweite kleiner als die Amplitude A. Alsdann ist aber diese Schwingungsweite gleich $2\Delta_1$, also haben wir die Beziehung

$$5) \qquad \Delta_1 = A \sin \frac{2\pi}{T} \frac{\Theta}{4},$$

und die lebendige Kraft wäre

$$6_1) \qquad \bar{\vartheta} = \frac{m}{2} \left(\frac{2\pi A}{T}\right)^2 \frac{1}{\frac{\Theta}{4}} \int_0^{\frac{\Theta}{4}} \cos^2 \frac{2\pi t}{T}\, dt.$$

Setzen wir diese lebendige Kraft proportional der absoluten Temperatur, so hätten wir

$$6_2) \qquad \vartheta = C \frac{m}{2} \left(\frac{2\pi A}{T}\right)^2 \left(1 + \frac{\sin \frac{2\pi}{T} \frac{\Theta}{2}}{\frac{2\pi}{T} \frac{\Theta}{2}}\right).$$

Die Gleichungen 5) und 6_2) dienen zur Ermittelung von A und namentlich Θ, und es folgt aus ihnen, dass Θ eine Function von Volumen und Temperatur sein wird, was von vornherein zu erwarten stand. Wenn die Molekeln ausschwingen, ist $\Theta = T$, die Gleichung 5) fällt

fort und die Gleichung 6_2) dient nur zur Ermittelung von A. T kann sich mit ϑ ebenfalls ändern, nothwendig ist dieses aber nicht, so lange wenigstens nicht, als nicht die Molekeln gegen einander stossen. Ist A so gross geworden, dass Zusammenstösse vorfallen (z. B. bei Erwärmung unter Constanthaltung des Volumens), dann tritt die Bedeutung von Θ ein, und diese Grösse kann und wird mit der Temperatur sich ändern. Man sieht, wie genau die verschiedenen Fälle aus einander gehalten werden müssen.

Wir wenden nun den Ausdruck VIII a) auf S. 32, Bd. I für die Entropie an, indem wir zugleich die mittlere lebendige Kraft durch die Temperatur ersetzen. Dann ist

$$7) \qquad S = S_0 + B \log (\vartheta \Theta)^3.$$

Wir nehmen an, dass die Molekeln ausschwingen können, es geht dann Θ über in T, und demnach wird

$$8) \qquad S = S_0 + B \log \left(\vartheta^3 \frac{4 \pi^2 v}{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)} \right).$$

Bilden wir jetzt die Grösse c_ϑ, so ist nach 12) auf S. 77 von Bd. I:

$$9) \qquad c_\vartheta = \vartheta \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_\vartheta = \vartheta B \frac{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{v} \frac{d}{dv} \left(\frac{v}{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)} \right).$$

Andererseits ist nach 58) auf S. 86 von Bd. I:

$$c_\vartheta = \frac{1}{J} \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

also bekommen wir allgemein

$$10) \qquad p = F_1(v) + \vartheta F_2(v).$$

F_1, F_2 sind Functionen von v. Ramsay und Young haben bereits vermuthet, dass Gleichungen dieser Form für Flüssigkeiten und Dämpfe zutreffen, sie finden sich also auch für feste Körper. Jedoch dürfen freilich die so vagen Annahmen, unter denen sie abgeleitet sind, nicht ausser Acht gelassen werden. Ist die Bewegungsfreiheit der Molekeln durch Zusammenstösse beschränkt, so muss Θ beibehalten werden, und da diese Grösse von ϑ mit abhängt, kann p nicht mehr lineare Function der Temperatur sein, es kommt vielmehr eine recht verwickelte Function heraus. Also an die Annahme einer Ausschwingungsmöglichkeit für die Molekeln ist jene Gleichung gebunden.

Die Grösse F_2 ist

$$F_2 = JB \frac{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{v} \frac{d}{dv} \left(\frac{v}{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)} \right)$$

oder wenn man

11) $$\frac{v^{\frac{1}{3}}}{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)} = f\left(v^{\frac{1}{3}}\right)$$

setzt:

12) $$F_2 = JB\,\frac{1}{v^{\frac{2}{3}}}\,\frac{1}{f}\,\frac{d\left(f v^{\frac{2}{3}}\right)}{dv} = JB\,\frac{1}{v^{\frac{2}{3}} f}\left(\frac{2}{3}\,\frac{1}{v^{\frac{1}{3}}} f + \frac{1}{3}\,\frac{df\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{d\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}\right)$$
$$= \frac{2}{3}\,\frac{JB}{v}\left(1 + \frac{v^{\frac{1}{3}}}{2f}\,\frac{df}{dv^{\frac{1}{3}}}\right).$$

Der Factor von $\frac{1}{v}$ ist eine Function von $v^{\frac{1}{3}}$, ich setze dementsprechend

13) $$\frac{2}{3}\,JB = R, \quad \psi\left(v^{\frac{1}{3}}\right) = \left(\frac{v^{\frac{1}{3}}}{2f}\,\frac{df}{dv^{\frac{1}{3}}}\right)$$

und erhalte

14_1) $$pv = vF_1(v) + R\vartheta\left[1 + \psi\left(v^{\frac{1}{3}}\right)\right]$$

oder, wenn für $-F_1(v)$ geschrieben wird K,

14_2) $$(p + K)\,v = R\vartheta\left[1 + \psi\left(v^{\frac{1}{3}}\right)\right].$$

In dieser Form hat die Gleichung grosse Aehnlichkeit mit der Zustandsgleichung nach van der Waals, jedoch in der aus dem Virialprincip unmittelbar folgenden Fassung, nach Gleichung 1_2) auf S. 367 von Bd. I. Bemerkenswerth ist jedoch, dass ψ nicht sowohl von v als vielmehr von $v^{\frac{1}{3}}$, d. h. dem mittleren Abstand der Molekeln abhängt, eine solche Function haben wir auch in der in diesem Werke abgeleiteten allgemeinen Zustandsgleichung.

Wenn Zusammenstösse erfolgen, ist nach 6_2) und 5)

15_1) $$\vartheta = C\,\frac{m}{2}\,\frac{1}{\sin^2\frac{2\pi}{T}\,\frac{\Theta}{4}}\,\frac{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{v^{\frac{1}{3}}}\left(1 + \frac{\sin\frac{2\pi}{T}\,\frac{\Theta}{2}}{\frac{2\pi}{T}\,\frac{\Theta}{2}}\right).$$

Setzen wir

16) $$Cm = \lambda, \quad \frac{\pi}{T}\,\Theta = \varphi,$$

so wird

15_2) $$\vartheta = \frac{\lambda}{f}\,\frac{1}{1 - \cos\varphi}\left(1 + \frac{\sin\varphi}{\varphi}\right).$$

Für den Augenblick sei auch noch

17) $$\frac{f\vartheta}{\lambda} = \xi,$$

also

18) $$\xi\,(1 - \cos\varphi) = 1 + \frac{\sin\varphi}{\varphi}\,.$$

Diese Gleichung kann durch eine Reihe nach ξ mit negativen ganzzahligen Exponenten erfüllt werden. Setzt man hiernach

19) $$\varphi^2 = \frac{A_1}{\xi} + \frac{A_2}{\xi^2} + \frac{A_3}{\xi^3} + \frac{A_4}{\xi^4} + \cdots$$

so wird

20) $$A_1 = 4,\quad A_2 = 0,\quad A_3 = + 0{,}09,\quad A_4 = + 0{,}016.$$

Die Coëfficienten fallen also sehr rasch. Man hat aber

21_1) $$\Theta^2 = \frac{T^2}{\pi^2}\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k}{\xi^k} = \frac{T^2}{\pi^2}\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}$$

und wegen des Werthes von $\frac{T^2}{\pi^2}$

21_2) $$\Theta^2 = 4\,v^{\frac{2}{3}}\,f\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k} = 4\,v^{\frac{2}{3}}\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^{k-1}\,\vartheta^k}.$$

Nunmehr bekommen wir

22) $$S = S_0 + B\,log\left(\vartheta^2\,4\,v^{\frac{2}{3}}\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^{k-1}\,\vartheta^k}\right)$$

und

23_1) $$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = B\left(\frac{2}{3}\,\frac{1}{v} - \sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{(k-1)\,A_k\,\lambda^k}{3\,f^k\,\vartheta^k}\,\frac{1}{v^{\frac{2}{3}}}\,\frac{df}{d\,v^{\frac{1}{3}}}\,\frac{1}{\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^{k-1}\,\vartheta^k}}\right)$$

oder

23_2) $$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{2B}{3\,v}\left(1 - \frac{v^{\frac{1}{3}}}{2f}\,\frac{\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{(k-1)\,A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}}{\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A^k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}}\,\frac{df}{d\,v^{\frac{1}{3}}}\right)$$

und demzufolge

24) $$p = F_1(v) + \frac{2\,JB}{3\,v}\,\vartheta\left(1 - \frac{v^{\frac{1}{3}}}{2\,\vartheta f}\,\frac{df}{d\,v^{\frac{1}{3}}}\int\frac{\sum\frac{(k-1)\,A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}}{\sum\frac{A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}}\,d\vartheta\right)$$

Da $A_2 = 0$ ist, so beginnt unter dem Integralzeichen die Summe im Zähler mit $\frac{2\,A_3\,\lambda^3}{f^3\,\vartheta^3}$. Beschränken wir uns auf Glieder erster Ordnung,

so bekommen wir hiernach

$$25) \qquad p = F_1(v) + \frac{2JB}{3v}\vartheta\left(1 + \frac{v^{\frac{1}{3}}}{2\vartheta f}\frac{df}{dv^{\frac{1}{3}}}\frac{2A_3\lambda^2}{A_1 f^2 \vartheta}\right).$$

Von dem früheren Ausdruck für ausschwingende Molekeln unterscheidet sich dieser durch den Factor $\frac{2A_3\lambda^3}{A_1 f^2 \vartheta^2}$, das Wesentliche ist also die erweiterte Abhängigkeit von ϑ. Wir können aber wiederum schreiben

$$26) \qquad (p + K)v = R\vartheta + \frac{X\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{\vartheta}$$

woselbst

$$27) \qquad X\left(v^{\frac{1}{3}}\right) = +\,2\,\frac{JB}{3}\,\frac{v^{\frac{1}{3}}}{f}\,\frac{A_3\lambda^2}{A_1 f^2}\,\frac{df}{dv^{\frac{1}{3}}}$$

sein muss.

Diese Gleichung erinnert namentlich hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur an die Clausius'sche Zustandsgleichung. Dass man von der zweiten Form zur ersten nicht zurückgelangen kann, hat seinen Grund darin, dass, wenn die Molekeln frei auszuschwingen vermögen, die Grösse A völlig willkürlich ist und die Gleichung 5) entfällt.

Der Gedanke liegt nahe, die letzte Gleichung durch Hinzufügung weiterer Glieder zu verallgemeinern, und so hätte man

$$28) \qquad (p + K)\,v = R\vartheta \sum_{k=0}^{k=\infty} \frac{X_k}{\vartheta^k}.$$

Die X wären Functionen von v oder von $v^{\frac{1}{3}}$ oder noch allgemeiner von $v^{\lambda k}$, wo λ irgend welche Zahlengrösse bedeutet, 1 oder $\frac{1}{3}$ oder eine andere. Ich habe gefunden, dass man bei festen Körpern zu ganz guten Resultaten kommt, wenn man

$$29) \qquad X_k = \mu_k v^{\lambda k}$$

setzt, wo μ und λ Constanten sind. Alsdann wird

$$30) \qquad (p + K)\,v = R\vartheta \sum_{k=0}^{k=\infty} \mu_k \frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k}.$$

Bilden wir die Grösse $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$, so ist, wenn wir zunächst das K fortlassen und

$$pv - R\vartheta\,\Sigma\,\mu_k \frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k} = \omega\,(p, v, \vartheta) = 0$$

setzen,

$$\left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_v = -\frac{\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial \omega}{\partial p}} = -\frac{1}{v}\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta}.$$

Aber aus Gleichung 30) folgt

$$\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} = -R\Sigma\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k} + R\Sigma k\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k}.$$

Ferner haben wir auch

$$\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial \omega}{\partial v}\frac{dv}{d\vartheta} = -\left(p - \frac{R\vartheta}{v}\lambda\Sigma k\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k}\right)\frac{dv}{d\vartheta},$$

somit

$$R\Sigma k\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k} = \left(\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta}\frac{d\vartheta}{dv} + p\right)\frac{v}{\vartheta\lambda}$$

und

$$\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} = -R\Sigma\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k} + \frac{v}{\vartheta\lambda}\left(\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta}\frac{d\vartheta}{dv} + p\right)$$

$$= -\frac{pv}{\vartheta} + \frac{v}{\vartheta\lambda}\left(\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta}\frac{d\vartheta}{dv} + p\right),$$

also

$$\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} = -\frac{\frac{pv}{\vartheta}\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 - \frac{v}{\vartheta\lambda}\frac{d\vartheta}{dv}}$$

und

$31_1)$ $$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta}\frac{p\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 - \frac{1}{\lambda}\frac{v}{\vartheta}\frac{dv}{d\vartheta}}.$$

Behalten wir die Grösse K bei und beachten, dass diese auch von v abhängen kann, so kommt der complicirtere Ausdruck heraus

$31_2)$ $$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta}\frac{\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right) - v\frac{\partial K}{\partial v}}{1 - \frac{1}{\lambda}\frac{v}{\vartheta}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}}.$$

Ist wie bei den Gasen und Flüssigkeiten auch bei festen Körpern K umgekehrt proportional v^2, so wird $v\frac{\partial K}{\partial v} = -2K$, somit

$$31_3) \qquad \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \frac{p + K - \frac{1}{\lambda}(p - K)}{1 - \frac{1}{\lambda} \frac{v}{\vartheta} \frac{1}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}}.$$

Wir haben nun auch

$$\frac{dp}{d\vartheta} = - \frac{v}{\frac{dv}{dp}} \frac{1}{v} \frac{dv}{d\vartheta}.$$

Setzen wir den relativen Compressionscoëfficienten gleich β, so wird also, noch ohne das K,

$$32_1) \qquad \frac{1}{\beta} = - \frac{p\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}{\vartheta \frac{\partial v}{v \partial \vartheta} - \frac{1}{\lambda}}$$

und mit dem K

$$32_2) \qquad \frac{1}{\beta} = \frac{p + K - \frac{1}{\lambda}(p - K)}{\frac{\vartheta}{v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\lambda}}.$$

Sei E der Elasticitätscoëfficient der festen Substanz, dann haben wir

$$33) \qquad \frac{dv}{v} = - n \frac{dp}{E},$$

woselbst n nach Poisson gleich $\frac{3}{2}$, nach Wertheim gleich 1 und nach Kirchhoff eine von der Natur der Substanz abhängige Zahl ist. E sei der sogenannte isothermische Elasticitätscoëfficient, demnach

$$34) \qquad E = - n \frac{v}{\frac{\partial v}{\partial p}} = - \frac{n}{\beta},$$

also

$$35_1) \qquad E = n \frac{p\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}{\frac{\vartheta}{v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\lambda}}$$

ohne das K, und

$$35_2) \qquad E = n \frac{p + K - \frac{1}{\lambda}(p - K)}{\frac{\vartheta}{v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\lambda}}$$

mit dem K.

Diese merkwürdige Gleichung für den Elasticitätscoëfficienten werden wir bald zu prüfen Gelegenheit haben. Wir brauchen sie nur ein wenig zu verändern, um sie einer noch weit allgemeineren Form der Zustandsgleichung anzupassen. Es ist nämlich nur zu setzen:

$$36) \qquad E = n \frac{p + K + \gamma (p - K)}{\frac{\vartheta}{v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta} + \gamma},$$

so gilt sie für eine Zustandsgleichung

$$37) \qquad (p + K) v = R \vartheta F (v^{c'} \vartheta^{c''}),$$

wo F irgend eine Function des Productes $v^{c'} \vartheta^{c''}$ und $\gamma = \frac{c''}{c'}$ ist. Im obigen Falle selbst wäre $\gamma = -\frac{1}{\lambda}$ zu setzen.

Für die Entropie hätten wir

$$S = \Phi(\vartheta) + \int \frac{\partial p}{\partial \vartheta} dv = \Phi(\vartheta) + R \int \left(F + c'' v^{c'} \vartheta^{c''} \frac{dF}{d(v^{c'} \vartheta^{c''})} \right) \frac{dv}{v}.$$

Setzen wir $v^{c'} \vartheta^{c''} = \xi$, so geht das Integral über in

$$\int \left(F + c'' \xi \frac{dF}{d\xi} \right) \frac{d\xi}{c' v^{c'-1} \vartheta^{c''} v}$$

und dieses giebt

$$\int \left(F + c'' \xi \frac{dF}{d\xi} \right) \frac{d\xi}{c' \xi}.$$

In diesem Falle ist also in der That

$$38) \quad S = \Phi(\vartheta) + \Psi(v^{c'} \vartheta^{c''}) = S_0 + B \log [\vartheta^{\varrho} v^{\sigma} \Psi'(v^{c'} \vartheta^{c''})],$$

was übrigens der Form nach mit der Darstellung der Entropie für Gase übereinstimmt (Bd. I, S. 193).

Wir bleiben bei der einfachen Form 26) der Zustandsgleichung stehen. Indem wir uns in der Function X auf die beiden ersten Glieder beschränken, haben wir zunächst

$$(p + K) v = R \vartheta + \frac{\mu_1 + \mu_2 v^{\frac{1}{3}}}{\vartheta}.$$

Setzen wir

$$v = v_0 (1 + \alpha t)$$

und beachten, dass α bei festen Körpern eine kleine Grösse darstellt, so wird $\mu_1 v^{\lambda}$ eine lineare Function von αt sein und wir bekommen

$$39) \qquad (p + K) v_0 (1 + \alpha t) = R \vartheta \left(1 + \frac{a + b \alpha t}{\vartheta^2} \right)$$

oder

$$\frac{p + K}{p + K_0} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha_0 t_0} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \frac{1 + \dfrac{a + b\alpha t}{\vartheta^2}}{1 + \dfrac{a + b\alpha_0 t_0}{\vartheta_0^2}}.$$

Wie die Grösse K sich bei festen Körpern verhält, ist nicht bekannt; möglicher Weise ist sie auch bei diesen umgekehrt proportional v^2. Ich sehe diese Grösse zunächst als unveränderlich an, dann wird für $t_0 = 0^0$ C.

$$\alpha t = \frac{\vartheta - \vartheta_0 + a\left(\dfrac{1}{\vartheta} - \dfrac{1}{\vartheta_0}\right)}{\vartheta_0 + \dfrac{a}{\vartheta_0} - \dfrac{b}{\vartheta}}.$$

Diese Formel scheint gute Dienste zu leisten. Nach Fizeau ist für Platin

$$\alpha t = 0{,}000\,261\,6 \text{ bei } 10^0 \text{ C.}$$
$$= 0{,}000\,525\,5 \text{ bei } 20^0 \text{ C.}$$

Damit ergiebt sich

$$a = 554\,883, \quad b = 890\,208\,24.$$

Berechnet man jetzt αt für die von 20° recht weit entfernten Temperaturen 60° und 100°, so findet sich

$$(\alpha t)_{60} = 0{,}001\,605, \quad \text{nach Fizeau} = 0{,}001\,604,$$
$$(\alpha t)_{100} = 0{,}002\,722, \quad \text{„} \quad \text{„} = 0{,}002\,721.$$

Die Uebereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig.

Als zweites Beispiel diene ein Körper mit grosser und stark veränderlicher Ausdehnung, Magnesium. Aus den Fizeau'schen Werthen αt für 10° und 20° findet man

$$a = -\,122\,839, \quad b = 100\,002\,46$$

und damit

$$(\alpha t)_{60} = 0{,}004\,726, \quad \text{nach Fizeau} = 0{,}004\,727,$$
$$(\alpha t)_{100} = 0{,}008\,284, \quad \text{„} \quad \text{„} = 0{,}008\,289,$$

also auch in diesem Falle gute Uebereinstimmung.

Bezeichnet man mit R' die Grösse $\left(\dfrac{(p + K)\, v_0}{R}\right)^{-1}$, so giebt die Gleichung 39) zur Ermittelung von R' die Beziehung

$$\frac{R'\vartheta_0\alpha_1 t_1 - \vartheta_0^2\alpha_1 t_1}{R'\vartheta\alpha_2\vartheta_2 - \vartheta_0^2\alpha_2\vartheta_2} - \frac{R'[\vartheta_1(1 + \alpha_1 t_1) - \vartheta_0] + \vartheta_0^2 - \vartheta_1^2}{R'[\vartheta_2(1 + \alpha_2\vartheta_2) - \vartheta_0] + \vartheta_0^2 - \vartheta_2^2} = 0.$$

Diese Gleichung ist identisch erfüllt für $R' = \vartheta_0$, R' hat also denselben Werth wie bei den Gasen, was übrigens allgemein gilt.

Wie sich der Ausdehnungscoëfficient der festen Körper unter Druck verhält, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Durch Dahlander's [1]) Versuche, welche sich auf den mittleren linearen Ausdehnungscoëfficienten beziehen, ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt, nachgewiesen, dass dieser Coëfficient mit wachsender Spannung zunimmt.

Messingdraht		Neusilberdraht	
Spannung in Kilogramm	$\frac{\alpha}{3}$ (zwischen 15° und 100°)	Spannung in Kilogramm	$\frac{\alpha}{3}$ (zwischen 15° und 1000°)
0,732	18579×10^{-9}	1,250	17011×10^{-9}
1,420	18646	3,750	17311
1,917	18836	5,000	17395
2,396	18889	6,250	17452
2,875	18986	7,500	17913
3,833	19107		
4,732	19144		
6,250	19255		

Wir würden also geneigt sein, vorauszusetzen, dass er mit wachsendem Druck abnimmt und wenn das der Fall ist, wird auch der cubische Ausdehnungscoëfficient abnehmen, wie das auch bei Flüssigkeiten der Fall ist (S. 33). Ein merkwürdiges Gesetz in Bezug auf die Ausdehnung der festen Elemente hat Herr Wiebe [2]) aufgestellt. Demnach soll die Ausdehnung des Molekularvolumens der festen Elemente eine periodische Function ihres Atomgewichts im Sinne der bekannten periodischen Reihe der chemischen Elemente nach Lothar Mayer und Mendelejeff sein. Als Beispiel führe ich die bekannten Reihen Ru bis Te und Os bis Bi an. Demnach haben wir

Element	Ru	Rb	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Atomgewicht	103,5	104,1	106,2	107,7	111,6	113,4	117,8	122,0	128,0
Atomausdehnung . .	88	73	109	197	396	637	361	210	343

Element	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
Atomgewicht . . .	198,6	196,7	196,7	196,2	—	203,6	206,4	210,0
Atomausdehnung . .	61	65	84	147	—	519	510	288

[1]) Pogg. Ann., Bd. 145, S. 172.
[2]) Ber. d. deustch. chem. Ges. 1878, S. 610.

Zur Berechnung der Ausdehnung ist der lineare Ausdehnungscoëfficient genommen bei etwa 40° C., die Ausdehnung ist in Hundertmillionteln gegeben.

Herr Wiebe macht auch noch auf andere Regelmässigkeiten aufmerksam. So stehen die Atomausdehnungen der drei eine natürliche Familie bildenden Elemente AS, Sb, Bi in den einfachen Verhältnissen von 1 : 3 : 4.

Sonst sind von der Ausdehnung der festen Körper nur Einzelheiten bekannt. So führen die Formeln, die man für die Ausdehnung des Diamants und des Kupferoxyduls abgeleitet hat, zu dem Ergebniss, dass diese Substanzen wie Wasser bei 4°, ein Dichtemaximum bei — 4,2° bezw. — 43° haben. Kautschuk erfährt bei wachsender Temperatur wie die meisten anderen Substanzen eine Volumenvermehrung. Wenn man jedoch einen Kautschukfaden spannt und darauf erwärmt, so zieht er sich zusammen, statt sich zu dehnen. Dieses hat man zuerst durch die Annahme zu erklären gesucht, dass bei Kautschuk, abweichend von dem Verhalten bei anderen Substanzen, der Elasticitätscoëfficient zunimmt mit wachsender Temperatur statt abzunehmen. Unmittelbare Untersuchungen haben jedoch dargethan, dass dieses nicht zutrifft, und man muss deshalb Kautschuk — da trotz der Verkürzung in Richtung der Spannung insgesammt doch eine Volumenvermehrung durch eine Temperaturänderung bewirkt wird —, wenn er spannenden Kräften unterworfen ist, wie krystallinisch betrachten, denn unter den Krystallen giebt es einige, welche sich bei Temperaturerhöhung nach einigen Richtungen ausdehnen, nach anderen dagegen zusammenziehen. Ueberhaupt passen alle vorstehenden Betrachtungen nur auf isotrope feste Körper, nicht auf Krystalle. Für letztere Zustandsgleichungen aufzustellen, ist im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht möglich.

Der Compressionscoëfficient fester Körper ist bestimmt durch die Grösse

$$\beta = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{n}{E}.$$

Er hängt also ab von der Grösse $\frac{n}{E}$. Nach 36_1) ist aber

$$\frac{E}{n} = E' = \frac{p + K + \gamma(p - K)}{\vartheta\,\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} + \gamma}.$$

Für zwei verschiedene Temperaturen ϑ_2, ϑ_1 haben wir hiernach, indem von der Veränderlichkeit von K abgesehen wird:

40)
$$\frac{E_2'}{E_1'} = \frac{\vartheta_1 \frac{1}{v_1}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_1 + \gamma}{\vartheta_2 \frac{1}{v_2}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_2 + \gamma}.$$

Da $\vartheta \frac{\partial v}{v \partial \vartheta}$ mit wachsendem ϑ im Allgemeinen zunimmt, wird E' abnehmen. Das wird durch die Erfahrung bestätigt; die Elasticität der Substanzen nimmt mit wachsender Temperatur ab. Die Grösse n wird als unveränderliche Zahl angesehen, es ist also auch

41) $$\frac{E_2}{E_1} = \frac{\vartheta_1 \frac{1}{v_1}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_1 + \gamma}{\vartheta_2 \frac{1}{v_2}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_2 + \gamma}.$$

Als Beispiel diene Kupfer. Nach Kohlrausch und Loomis ist

$$E = E_0 (1 - 0{,}000\,572\,t - 0{,}000\,000\,28\,t^2),$$

also

$$\frac{E_0}{E_{100}} = 1{,}0638.$$

Ferner haben wir nach Fizeau

$$\alpha t = 0{,}000\,047\,88\,t + 0{,}000\,000\,030\,75\,t^2,$$

somit

$$\vartheta_{100}\left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{100} = 0{,}020\,049\,06$$

$$\vartheta_0\left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_0 = 0{,}013\,071\,24,$$

woraus sich ergiebt

$$\gamma = 0{,}096\,28.$$

Berechnet man jetzt nach unserer Formel $\frac{E_{50}}{E_0}$, so erhält man 0,9700, während nach der Formel von Kohlrausch und Loomis sein sollte $\frac{E_{50}}{E_0} = 0{,}9707$, also in sehr guter Uebereinstimmung.

Mit diesem Werth von γ erhält man für Kupfer

$$p + K + 0{,}096\,28\,(p - K) = \frac{E}{n}\left(\frac{\vartheta}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} + 0{,}096\,28\right).$$

Bei 0^0 ist nach Kohlrausch und Loomis in C.G.S.-Einheiten $E = 1\,190\,934 \times 10^7$. Ferner ist im Durchschnitt nach Amagat's Untersuchungen n fast gleich 1 anzusetzen. Nehmen wir die Temperatur 0^0, so wird hiernach

$$p + K + 0{,}096\,28\,(p - K) = 1302 \times 10^9.$$

Für p setzen wir Atmosphärendruck 1013217, so ergiebt sich schon ohne Weiteres, dass K von der Ordnung $10^6 \times 1$ Atmosphäre, also wie es sein soll, sehr gross ist, etwa

$$K = 1{,}4 \times 10^6 \text{ Atmosphären.}$$

Von Flüssigkeiten war bei Wasser auch nach v. d. Waals das K besonders gross, nämlich etwa 1×10^4 Atmosphären; für den festen Körper Kupfer ist also K noch mehr als 100 Mal grösser, was der Sachlage entsprechen würde. Jedenfalls darf p, wenn keine hohen Drucke in Frage kommen, gegen K gänzlich vernachlässigt werden. Wie K mit der Temperatur variirt, ist nicht zu ersehen.

Für Eisen finde ich folgende Angaben nach Pisati

t: . .	20	50	100	150	200	250	300° C.
E: . .	21441	21364	21212	20895	20458	19871	19175

und als Formel

$$E = E_0 (1 - 0{,}000\,206\, t - 0{,}000\,000\,19\, t^2 + 0{,}000\,000\,001\,1\, t^3).$$

Nach Kohlrausch und Loomis ist einfacher

$$E = E_0 (1 - 0{,}000\,483\, t - 0{,}000\,000\,12\, t^2)$$

und dabei $E_0 = 20310$, wenn Kilogramm und Quadratmillimeter als Einheiten gewählt sind. In C.G.S.-Einheiten ist noch mit 9810×10^5 zu multipliciren. Ferner soll sein nach Fizeau

$$v = v_0 (1 + 0{,}000\,034\,08\, t + 0{,}000\,000\,027\,8\, t^2),$$

damit findet man

$$\left(\frac{\vartheta}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{0^\circ} = 0{,}009\,304, \quad \frac{\vartheta}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{100^\circ} = 0{,}014\,735,$$

und da nach der letzten Formel für E ist

$$\frac{E_{100}}{E_0} = 0{,}9505,$$

so ergiebt sich für Eisen

$$\gamma = 0{,}0950,$$

also fast dieselbe Zahl wie für Kupfer. Die Grösse n scheint für Eisen $1^1/_3$ zu betragen. Hiernach wird K für Eisen etwa $1{,}65 \times 10^6$ Atmosphären, von gleicher Ordnung wie für Kupfer, doch etwas grösser.

Zuletzt noch für Blei soll in den früheren Einheiten nach Wertheim sein

$$E = 1803 \text{ bei } 15^\circ \text{ und } E = 1630 \text{ bei } 100^\circ$$

und nach Fizeau ist

$$v = v_0 (1 + 0{,}000\,084\,87\, t + 0{,}000\,000\,035\,9\, t^2).$$

Somit

$$\left(\frac{\vartheta}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{15^\circ} = 0{,}024\,722, \quad \left(\frac{\vartheta}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{100^\circ} = 0{,}034\,034$$

und es wird

$$\gamma = 0{,}0630$$

wiederum nicht sehr verschieden von dem Werth für Kupfer. Die Zahl n soll für Blei etwa 1 betragen, demnach wäre K für Blei, wie zu erwarten steht, nur etwa ein Achtel vom Werthe für Kupfer.

Die Rechnung lässt sich auch noch für Messing ausführen, man kommt für γ zu fast demselben Werth wie für Kupfer.

Sehr unsicher ist die Berechnung von K, wegen der Ungewissheit, in der wir uns hinsichtlich der Grösse n befinden. Ist μ der Poisson'sche Quercontractionscoëfficient, so soll $n = 3\,(1-2\,\mu)$ sein. Für μ aber werden zum Beispiel bei Kupfer Werthe gegeben, die zwischen 0,25 und 0,55 liegen. Die letztere Zahl ist zwar ganz unmöglich, aber es erhellt, dass für n Werthe folgen, welche zwischen 0 und $\frac{3}{2}$ liegen. Würden wir für μ den Poisson'schen Werth annehmen 0,25, so betrüge K bei Kupfer etwa $0{,}93 \times 10^6$ Atmosphären. Später werden wir Berechnungen für K auf Grund anderer Ermittelungen ausführen.

Endlich habe ich mich auch bemüht, die Grösse γ aus der Zustandsgleichung selbst zu errechnen. Nach weitgetriebener Näherungsrechnung habe ich $\gamma = 0{,}0552$ erhalten, was mit der aus dem Elasticitätscoëfficienten erhaltenen wenigstens in der Grössenordnung übereinstimmt, wenn die Zahl auch nur etwa sechs Zehntel von der aus diesem Coëfficienten ermittelten beträgt. Ein bequemes Verfahren zur Ableitung von Näherungsformeln ist folgendes. Wir haben

$$(p+K)v = R\vartheta\left(1+\mu_1\frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2}+\mu_2\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3}+\cdots\right)+$$

$$\frac{p+K+\gamma\,(p-K)}{1+\gamma\,\dfrac{v}{\vartheta\,\dfrac{\partial v}{\partial\vartheta}}}\,v = R\vartheta\left(1-\mu_1\frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2}-2\mu_2\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3}+\cdots\right).$$

Somit durch Addition

$$\frac{v}{\vartheta}\left(1+\frac{p+K+\gamma(p-K)}{p+K}\,\frac{1}{1+\gamma\,\dfrac{v}{\vartheta\,\dfrac{\partial v}{\partial\vartheta}}}\right)$$

$$=\frac{R}{p+K}\left(2-\mu_2\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3}-2\mu_3\frac{v^{-\frac{4}{\gamma}}}{\vartheta^4}\cdots\right).$$

Da K sehr gross gegen p ist, kann man auch schreiben

$$42)\quad \frac{v}{\vartheta}\left(1+\frac{1-\gamma}{1+\gamma\dfrac{v}{\vartheta\dfrac{\partial v}{\partial\vartheta}}}\right)=\frac{R}{p+K}\left(2-\mu_2\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3}-2\mu_3\frac{v^{-\frac{4}{\gamma}}}{\vartheta^4}\cdots\right).$$

Die erste Näherung unter Fortlassung der mit μ_2, μ_3... multiplicirten Glieder giebt für γ einen zu kleinen Werth. Aber die Ermittelung des γ ist überhaupt sehr unbefriedigend, da K jedenfalls auch variabel ist, ohne dass bekannt ist, in welchem Betrage.

Ich beschliesse diesen Abschnitt mit einigen Worten über das Molekularvolumen der festen Körper. Die Molekularvolumina (Atomvolumina) der festen Elemente sind, wie diejenigen der Elemente überhaupt, periodische Functionen der Molekulargewichte (Atomgewichte). Wegen der Zahlen ist auf die Lehrbücher über allgemeine Chemie und die Tabellenwerke zu verweisen [1]). In den Verbindungen sollen nach einer Ansicht die Atomvolumina der festen Elemente zwar Condensationen erfahren, jedoch in der Weise, dass sie in rationalem Verhältniss zum Volumen des freien Elements bleiben. Sind hiernach $\mathfrak{v}_1$, $\mathfrak{v}_2$, $\mathfrak{v}_3$... die Atomvolumina verschiedener Elemente 1, 2, 3... und x, y, z... rationale Zahlen, so soll das Molekularvolumen einer aus diesen Elementen bestehenden Verbindung sein

$$43)\qquad \mathfrak{v}=x\mathfrak{v}_1+y\mathfrak{v}_2+z\mathfrak{v}_3+\cdots$$

Beispielsweise würde Kupfer in den beiden Verbindungen CuO und Cu_2O immer dasselbe Atomvolumen haben können, dagegen Sauerstoff in CuO ein nur halb so grosses Atomvolumen wie in Cu_2O, denn es finden sich die Molekularvolumina von Cu_2O und 2 (CuO) gleich. Diese Ansicht ist in verschiedenen Stufen von Ammermüller, Kopp und Schröder ausgebildet worden.

Eine andere Ansicht entspricht der Sterenhypothese über das Molekulargewicht flüssiger organischer Verbindungen und stammt von Schröder her.

Alle Elemente in einer Verbindung sollen gleiches Atomvolumen haben, aber dieses Volumen, die Stere, soll von Verbindung zu Verbindung andere und andere Werthe haben können, wie bei den flüssigen Verbindungen. Die Steren in den festen Verbindungen sind kleiner als die in den flüssigen Verbindungen, sie liegen zwischen 5 und 6. In manchen Verbindungen hat die Stere einen gleichen Werth, so in den Silberhalogenen einen solchen von 5,14, denn es sind die Molekularvolumen von Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber

$$25{,}7 = 5\times 5{,}14;\quad 30{,}8 = 6\times 5{,}14;\quad 41{,}8 = 8\times 5{,}22.$$

[1]) Insbesondere auf das Werk von Ostwald, Allgemeine Chemie, Bd. 1, S. 1113.

Parallelosterismus kann bei festen Verbindungen in derselben Weise vorkommen wie bei den flüssigen (S. 178), so haben wir nach Ostwald:

Verbindung	v	Verbindung	v	Verbindung	v
K Cl	27.4	Na Cl . . .	27,1	Ag Cl . . .	25,9
K Br . . .	44,3	Na Br . . .	33,8	Ag Br . . .	31,8
K J	54,0	Na J . . .	43,5	Ag J . . .	42,0
Ba SO_4 . .	52,1	Sb SO_4 . .	48,0	Sr SO_4 . . .	46,8
Ba CO_3 . .	45,7	Pb CO_3 . .	41,0	Sr CO_3 . .	40,0
Ba N_2O_6 . .	40,8	Pb Na_2O_6 .	36,8	Sr Na_2O_6 .	35,7

Die Volumendifferenzen sind in jeder Horizontalreihe annähernd gleich, von Horizontalreihe zu Horizontalreihe verschieden; ebenso sind sie für jede Gruppe in jeder Verticalreihe gleich, wenn auch von Verticalreihe zu Verticalreihe verschieden. Verbindungen, die diesem Gesetze entsprechen, heissen aber paralleloster.

64. Die specifischen Wärmen der festen Körper.

Wir sahen im voraufgehenden Abschnitt, dass man für die Entropie der festen Körper eine Formel

1) $$S = S_0 + B\, log\,[\vartheta^{\varrho}\, v^{\sigma}\, \Psi(v^{c'}\vartheta^{c''})],$$

die noch sehr allgemein ist, ansetzen kann. Hieraus folgt

$2_1)$ $$c_v = \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v = \varrho B + B c''(v^{c'}\vartheta^{c''})\,\frac{d\Psi}{d(v^{c'}\vartheta^{c''})}\,\frac{1}{\Psi}.$$

c_v ist also eine Function von $v^{c'}\vartheta^{c''}$. Andererseits haben wir

$3_1)$ $$c_\vartheta = \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{B\sigma\vartheta}{v} + B c'\frac{\vartheta}{v}(v^{c'}\vartheta^{c''})\,\frac{d\Psi}{d(v^{c'}\vartheta^{c''})}\,\frac{1}{\Psi},$$

somit folgt

$2_2)$ $$c_v = B\varrho + \frac{c''}{c'}\,\frac{v}{\vartheta}\left(c_\vartheta - B\sigma\frac{\vartheta}{v}\right),$$

woselbst noch ist

$$\frac{c''}{c'} = \gamma, \quad B\sigma = \frac{R}{J}.$$

Nun ist nach der im voraufgehenden Abschnitt angenommenen Zustandsgleichung

$3_2)$ $$c_\vartheta = \frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R\vartheta}{Jv}\left(1 - \mu_2\,\frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_3\,\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3}\cdots\right)$$

somit bei $c' = -\frac{1}{\gamma}$, $c'' = -1$

$$2_3) \quad c_v = B\varrho - \frac{R}{J}\gamma + \gamma\frac{R}{J}\left(1 - \mu_2\frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_3\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3}\cdots\right).$$

Bei den idealen Gasen ist (Bd. I, S. 193)

$$4) \qquad B = \frac{1}{J}, \quad \varrho = C, \quad \sigma = R,$$

somit

$$5) \qquad B\varrho = \frac{C}{J} = \bar{c}_v,$$

wenn wir c_v im Gaszustande mit $\bar{c}_v$ bezeichnen. Wir haben also

$$2_4) \qquad c_v = \bar{c}_v - \gamma\frac{R}{J}\left(\mu_2\frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} + 2\mu_3\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right)$$

$$= \bar{c}_v + \gamma\frac{v}{\vartheta}\left(c_\vartheta - \frac{R}{J}\frac{\vartheta}{v}\right).$$

Bei Gasen sind die μ gleich Null. c_p erhalten wir nach Gleichung 61) auf Seite 87 des ersten Bandes aus der Beziehung

$$6) \qquad c_p = c_v + c_\vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta},$$

demnach wäre nach 2_4)

$$7_1) \quad c_p = \bar{c}_v + \gamma\frac{v}{\vartheta}\left(c_\vartheta - \frac{R}{J}\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{\partial v}{\partial\vartheta}c_\vartheta = \bar{c}_v - \gamma\frac{R}{J}$$

$$+ \left(1 + \gamma\frac{v}{\vartheta}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial\vartheta}}\right)c_\vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta}.$$

Nun haben wir nach Gleichung 31_3) im voraufgehenden Abschnitt

$$8) \quad c_\vartheta = \frac{p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}}{J}(1+\gamma)\frac{1 - \frac{v}{p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}}\frac{\partial K}{\partial v}\frac{1}{1+\gamma}}{1 + \gamma\frac{v}{\vartheta}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial\vartheta}}}$$

also, indem

$$\bar{c}_v - \gamma\frac{R}{J} = c'$$

gesetzt wird

$$7_2)\quad c = c' + (1+\gamma)\frac{p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}}{J}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\left(1 - \frac{v}{p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}}\frac{\partial K}{\partial v}\frac{1}{1+\gamma}\right)$$

oder

$$7_3)\quad c_p = c' + \frac{1}{J}\left[p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)\right]\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Bei idealen Gasen ist $\gamma = 0$, $K = 0$, $p\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = R$, wodurch man auf die Formel 18) auf Seite 189 des ersten Bandes zurückgeführt wird. Darf man für feste Körper die Variabilität der Grösse K mit v vernachlässigen, da ja v selbst nur wenig variirt, so kommt viel einfacher

$$9_1)\quad c_p = c' + (1+\gamma)\frac{p + K}{J}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Wenn jedoch K auch für feste Körper die Form hat $K = \frac{a}{v^2}$, was ja an sich sehr wahrscheinlich ist, so ist $v\frac{\partial K}{\partial v} = -2\frac{a}{v^2} = -2K$, und dann wird nach der allgemeinen Formel

$$9_2)\quad c_p = c' + \frac{p + K + \gamma(p - K)}{J}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Das ist also die wahrscheinlichste Form, welche für c_p anzunehmen sein würde. Zugleich wird unter diesen Umständen

$$10)\quad c_\vartheta = \frac{p + K + \gamma(p - K)}{J\left(1 + \gamma\frac{v}{\vartheta}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}\right)}$$

und

$$11)\quad c_v = c' + \gamma\frac{v}{\vartheta}\frac{p + K + \gamma(p - K)}{J\left(1 + \gamma\frac{v}{\vartheta}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}\right)}.$$

Es handle sich nun um Elemente, multiplicirt man mit dem Molekulargewicht m und setzt

$$m c_p = C_p, \quad m c' = C', \quad m v = \mathfrak{v},$$

so wird

$$12)\quad C_p = C' + \frac{p + K + \gamma(p - K)}{J}\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \vartheta}.$$

Dulong und Petit haben nun bekanntlich entdeckt, dass mit Ausnahme der Elemente Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Phosphor,

Schwefel und Silicium, für alle anderen die Molekularwärme C_p durchschnittlich den gleichen Betrag hat, nämlich 6,30, wobei von dem Einfluss der Temperatur abgesehen ist. Die kleinste Zahl, mit 5,88, findet sich bei Kupfer, die grösste, mit 6,85, bei Thallium oder Calcium. Es wird angenommen, dass dieses Gesetz in der That zutrifft und dass die Abweichungen dadurch veranlasst sind, dass eben dem Einfluss der Temperatur nicht Rechnung getragen werden kann. Für die flüssigen und gasförmigen Elemente findet eine solche Beziehung nicht mit hinreichender Schärfe statt.

Bei den nicht festen Elementen, die, abgesehen von Quecksilber, alle zweiatomig sind, haben wir

für . .	O_2	N_2	H_2	Cl_2	J_2	Br_2	Hg
$C_p =$.	6,96	6,83	6,82	8,20	8,53	8,84	6,60

Hiernach fallen von diesen Elementen heraus eigentlich nur die Halogene. Bei allen aber ist C_p grösser als durchschnittlich bei den festen Elementen. Nun ist es klar, dass eine solche Regel, wie die Dulong-Petit'sche, gar nicht allgemein bestehen kann, denn da die Molekulargewichte der Elemente in allen Aggregatzuständen als gleich angesehen werden, würde jene Regel verlangen, dass jeder Substanz in allen Zuständen stets die nämliche specifische Wärme zukommen soll, wofür irgend ein Grund absolut nicht einzusehen ist.

In der That findet solche Unveränderlichkeit auch nicht statt, wie schon allein daraus hervorgeht, dass die specifische Wärme nach allen Beobachtungen von der Temperatur abhängt. So haben wir für Quecksilber

	fest	flüssig	dampfförmig
$C_p =$	0,0319	0,0333	0,0245

für Wasser

$C_p =$	0,502	1,000	0,475

und überhaupt findet sich die specifische Wärme im flüssigen Zustande immer grösser als im festen. Es muss also auch C_p für die flüssigen Elemente grösser als für die festen sein, was für Quecksilber und Brom zutrifft. Im gasförmigen Zustande freilich scheint die specifische Wärme geringer zu sein als im festen, C_p sollte also kleiner als 6,30 gefunden werden, gleichwohl ist es selbst bei den Nicht-Halogenen erheblich grösser und bei den Halogenen sogar sehr gross.

Von den Elementen, welche überhaupt eine Sonderstellung einnehmen, hat Kohlenstoff (als Diamant) unter normaler Temperatur für C_p den allerkleinsten Werth, nämlich nur etwa 1,8. Da jedoch die specifische Wärme dieses Stoffes sehr rasch mit wachsender Temperatur ansteigt, so findet sich bei 1000° das $C_p = 6{,}1$, die Molekularwärme wächst also bis zu mehr als dem dreifachen Betrage an. Phosphor hat je nach dem Zustande und der Modification $C_p =$ 5,26 bis 6,26;

Schwefel 5,22 bis 6,02; Silicium 3,9 bis 5,1; Brom 2,5 bis 2,8; Beryllium 3,95.

Alle Elemente in allen Zuständen zusammengefasst ergeben also Zahlen für C_p, die zwischen 1,8 und 8,6 liegen, wobei Kohlenstoff unten steht, die Halogene die obere Grenze bilden. Wahrscheinlich kommt das Dulong-Petit'sche Gesetz darauf hinaus, dass man für alle Elemente Temperaturen angeben kann, in denen sie sämmtlich gleiche molekulare Wärme haben. Aber diese Temperaturen sind nicht hinreichend bekannt; bei den meisten festen Elementen weichen sie für eine molekulare Wärme in der Nähe von 6 anscheinend wenig von der durchschnittlichen gewöhnlichen Zimmertemperatur ab.

Wir hätten also Temperaturen der „übereinstimmenden molekularen Wärme", die aber, wie das Beispiel des Diamants und das des gelben Phosphors zeigt, absolut sehr verschieden von einander sein können (um mehr als 1000°). Die Wärme, welche den Substanzen zugeführt wird, dient zur Vergrösserung der Energie der Molekularbewegung, zur Ueberwindung der Anziehung der Molekeln und zur Leistung der äusseren Arbeit bei der Ausdehnung. Letztere kommt bei festen Körpern kaum in Betracht. Soll also die Molekularwärme für mehrere Substanzen gleichen Werth haben, so muss auch die innere Energie der molekularen Kräfte für diese Substanzen von gleichem Werth sein. Und soll das Dulong-Petit'sche Gesetz allgemein für alle Temperaturen gelten, so müsste ferner die ganze innere Energie für alle betreffenden Substanzen in gleicher Weise der absoluten Temperatur proportional sein. Herr Richarz[1]) hat diese Bedingung weiter untersucht. Er kommt zu dem Ergebniss, dass, wenn man die potentielle Energie aller molekularen Kraftwirkungen auf eine Molekel darstellen kann durch eine Summe homogener Functionen des Abstandes der Molekel von ihrer Gleichgewichtslage, das Dulong-Petit'sche Gesetz möglich ist, falls eine dieser Functionen alle anderen sehr erheblich an Werth überragt. Ich habe im ersten Bande dieses Werkes nachgewiesen, dass, bei den üblichen Annahmen über die molekularen Kräfte und die molekularen Bewegungen, falls von den Stosswirkungen abgesehen wird, die potentielle Energie überhaupt proportional ist der absoluten Temperatur, also dass die obige Bedingung überhaupt erfüllt ist. Indessen habe ich auch scharf betont, dass der Proportionalitätsfactor nicht einmal bei ein und derselben Substanz in allen Zuständen immer gleichen Werth haben kann, geschweige für verschiedene Substanzen. Die Bedingung hilft also nicht viel. Es hat auch keine grosse Bedeutung, sie weiter zu verfolgen.

Aus der hier abgeleiteten Gleichung würde, wenn C_p unter allen Umständen für gewisse Stoffe gleichen Werth haben soll, folgen, dass

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 48, S. 711.

für diese $C' + \frac{1}{J}[p + K + \gamma(p - K)]\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ für alle Temperaturen gleichen Werthes sein muss. Es ist aber

$$C' = \overline{C}_v - \gamma m \frac{R}{J} = \overline{C}_v - \gamma \frac{\overline{R}}{J},$$

woselbst $\overline{R}$ die Gasconstante und $\overline{C}_v$ die Molekularwärme bei constantem Volumen im Gaszustande ist. $\frac{\overline{R}}{J}$ beträgt (Bd. 1, S. 127) gegen 1,964, somit wird

$$C' = \overline{C}_v - 1{,}964\ \gamma.$$

Die Grösse $\overline{C}_v$ hat für die untersuchten verschiedenen gasförmigen Elemente zum Theil stark abweichende Werthe; es ist

für	O_2	N_2	H_2	Cl_2	J_2
$\overline{C}_v =$ . . .	4,95	4,86	4,85	6,20	6,52

die Halogene fallen also wie bei der Grösse $\overline{C}_p$ heraus, während für Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff die Zahlen sich ziemlich nahe kommen. Jedenfalls kann man hiernach nicht annehmen, dass $\overline{C}_v$ für alle Elemente im gasförmigen Zustande gleichen Werth haben wird. Demnach hätte die Grösse $\frac{1}{J}\left[p + K + \gamma(p - K)\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right]$ den Mangel an Gleichheit zu ersetzen, und es hängt alles von $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ ab. Hiernach wäre die Ausdehnung des Molekularvolumens verschieden für die verschiedenen festen Elemente (abweichend von dem Verhalten bei den Gasen) und in dem Maasse verschieden, wie ihre molekularen specifischen Wärmen bei constantem Volumen im Gaszustande.

Das Gesetz von Dulong und Petit ist von F. E. Neumann[1]) auf zusammengesetzte feste Körper ähnlicher chemischer Constitution ausgedehnt worden. So haben z. B. Quecksilberoxyd und Bleioxyd, deren Molekulargewichte 216 bezw. 223 betragen, also fast gleich sind, auch fast gleiche specifische Wärme 0,0518 und 0,0512; ferner ist das Molekulargewicht des Zinkoxyds fast genau doppelt so gross wie dasjenige des Magnesiumoxyds und dem entsprechend die specifische Wärme nur etwa halb so gross wie die des letztgenannten Oxyds. Indessen finden sich doch auch stärkere Abweichungen; für Kupferoxyd ist $C_p = 11{,}3$, für Magnesiumoxyd dagegen nur 9,8, Manganoxydul hat ein kleineres Molekulargewicht wie Nickeloxydul und gleichwohl eine kleinere specifische Wärme wie dieses.

Die Grösse C_p, welche bei den Elementen gegen 6 betrug, geht bei den Verbindungen von 11 bis 38. Für Oxyde RO beträgt sie 11,

[1]) Pogg. Ann., Bd. 13, S. 32.

für solche RO_2 schon 14, dann gegen 19 für RO_3 u. s. f., zuletzt 38 für die salpetersauren Salze RN_2O_6. Einfluss auf die Grösse hat nicht nur der Sauerstoff, sondern auch das Radical, denn für Oxyde RO_3 ist $C_p = 18{,}8$, für solche R_2O_3 ist $C_p = 26{,}9$. Die Zunahme um ein Radical giebt als Vergrösserung der Molekularwärme bei den Oxyden 8,1, bei den schwefelsauren Salzen 6,5, bei den kohlensauren Salzen 7,7; die Zahlen weichen von einem durchschnittlichen Betrage nicht viel ab.

Aus diesen Angaben erhellt zugleich, dass allen Elementen gleiche Molekularwärme nicht zukommen kann, denn aus den Verbindungen würde dann stets eine Molekularwärme zu berechnen sein, die kleiner ist als die für die festen Elemente ermittelte, z. B. aus denen RO eine solche zu 5,5, aus denen RSO_2 eine solche zu 4,4 u. s. f.

Man ist darum auch auf die Idee gekommen, anzunehmen, dass die dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgenden Elemente ihre Molekularwärme in den Verbindungen behalten und nun eine Molekularwärme für die anderen, dem Dulong-Petit'schen Gesetze nicht entsprechenden Elemente aus der Molekularwärme der Verbindungen zu berechnen. Auf diese Weise findet man

für die Elemente: . . .	O	H	Fl	B	C	Si	S	P
als Molekularwärme: . .	8,0	4,6	5,0	2,7	1,8	3,8	5,4	5,4

Indessen liefern verschiedene Verbindungen ziemlich verschiedene Werthe, so bei Sauerstoff, je nachdem die Berechnung aus RO, RO_2, RO_3, R_2O_3 geschieht, die Werthe 9,2; 7,6; 8,2; 9,4. Ferner weichen die Zahlen für Sauerstoff und Wasserstoff doch sehr erheblich von den durch unmittelbare Ermittelung festgestellten ab, die 6,96 bezw. 6,82 betragen. Das von Joule aufgestellte Gesetz, wonach die Molekularwärme einer festen Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente sein soll, bewahrheitet sich also nicht hinreichend [1]). Und auch hier muss natürlich die Temperatur von Einfluss sein.

Die specifische Wärme der festen Körper wächst mit steigender Temperatur. Das ist auch nach unserer Formel 6$_3$) der Fall, so lange $[p + K + \gamma(p - K)] \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ positiv ist und anwächst, oder negativ ist und abnimmt mit wachsender Temperatur. Abgesehen von einigen wenigen Körpern haben alle sonst untersuchten festen Körper nur positives $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ erwiesen; auch scheint der Grad der Ausdehnung mit wachsender Temperatur ständig zuzunehmen. Ich will die Verhältnisse wegen ihrer Wichtigkeit für die Beurtheilung der hier dargelegten Theorie etwas genauer discutiren.

---

[1]) Kopp Winkelmann u. a., vergl. Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 350.

Zunächst handelt es sich darum, eine Interpolationsformel aus unserer Gleichung abzuleiten. Also es ist erst $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ zu ermitteln. Wir haben aber

$$\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)$$
$$- \frac{1}{\gamma}\frac{R\vartheta}{v}\left(2\mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} + 3\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right)\frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

also

$$13)\quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{\gamma R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)}{\gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right) + \frac{R\vartheta}{v}\left(2\mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} + 3\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right)}$$

In der Gleichung 7_3) für c_p ist der Factor von $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ die Grösse $\gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right) + p + K$. Addiren wir also im Nenner $+(p + K)$ $-(p + K)$, so wäre

$$\left[p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)\right]\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$
$$14_1)\quad = \frac{\gamma R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)}{1 - \frac{p + K - \frac{R\vartheta}{v}\left(2\mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} + 3\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right)}{p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)}}$$

oder zufolge des Werthes von $p + K$

$$\left[p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)\right]\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$
$$14_2)\quad = \gamma\,\frac{R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)}{1 - \frac{\vartheta}{v}\,\frac{R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)}{p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)}}.$$

Demnach wird nach Gleichung 7_2), indem

15)
$$\begin{cases} 1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots = \Theta \\ p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right) = \frac{1}{P} \end{cases}$$

gesetzt wird,

16)
$$c_p = c' + \gamma \frac{R}{J} \frac{\Theta}{1 - \frac{\vartheta}{v} RP\Theta}.$$

Bei dem Rückgang auf ideale Gase muss man, da diese Formel wegen $\gamma = 0$ unbestimmt wird, auf die Gleichung 13) zurückgreifen. Aus der Formel aber erhellt, dass die Abhängigkeit von der Temperatur, abgesehen von ϑ, durch die im Zähler und Nenner gleicherweise vertretene Function Θ bestimmt ist, denn P hängt nur von p und v ab.

Nach 2_4) auf Seite 211 haben wir

17)
$$c_v = c' + \gamma \frac{R}{J} \Theta,$$

also

18)
$$c_p - c_v = \gamma \frac{R}{J} \frac{\vartheta}{v} P \frac{\Theta^2}{1 - \frac{\vartheta}{v} RP\Theta}.$$

Da nun bei festen Körpern c_p und c_v einander sehr nahe gleich sind und Θ jedenfalls endlich ist, muss P eine kleine Grösse sein. Das ist auch, wie wir bereits wissen, der Fall, da K gross ist (S. 206).

Hieraus und aus der Form der Function Θ ergiebt sich zunächst, dass man in Reihen entwickelt schreiben kann

19)
$$c_p = \cdots + B_2\vartheta^2 + B_1\vartheta + A_0 + \frac{A_1}{\vartheta} + \frac{A_2}{\vartheta^2} + \cdots$$

also eine Reihe nach positiven und negativen Potenzen von ϑ, woselbst noch die B, A Functionen von v sind, die sich leicht angeben lassen. Weil v bei festen Körpern nur wenig variirt, wird man die A auch als Constanten behandeln dürfen. Sie bekommen dann, da v gleichwohl variirt, nicht die Beträge, die ihnen zukommen. Aber darauf ist bei einer Interpolationsformel nicht viel Werth zu legen.

Für manche Substanzen reicht schon die Form $B_1\vartheta + A_0$ aus, wie anscheinend für Platin, selbst bis zu hohen Temperaturen. Für einige soll sogar das mittlere Glied A_0 allein genügen, indem diese Substanzen in weiten Temperaturgrenzen keine Veränderlichkeit der specifischen Wärme zeigen. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass auch Substanzen vorhanden sind, für welche vier Glieder eben noch ausreichen. In der That ergeben die Versuche H. F. Weber's, dass

z. B. für Kohlenstoffarten, ebenso für Silicium, Bor und andere Substanzen nur solche Formeln bestehen können, welche einen zweiten Differentialquotienten für c_p nach ϑ ergeben, der für endliche Werthe von ϑ Null werden kann, und das erfordert in unserem Falle, ebenso, wenn man Reihen nur nach positiven Potenzen von ϑ wählt, mindestens vier Glieder, falls nicht bloss Glieder mit negativen Potenzen gewählt werden. Ich nehme die Darstellung

$$c_p = B_1 \vartheta + A_0 + \frac{A_1}{\vartheta} + \frac{A_2}{\vartheta^2}$$

und bilde den Differentialquotienten von c_p nach ϑ. Wir haben

$$\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta} = B_1 - \frac{A_1}{\vartheta^2} - 2\frac{A_2}{\vartheta^3}.$$

Die magnetisirbaren Substanzen Eisen, Nickel und Kobalt sollen Maxima der specifischen Wärme aufweisen; Eisen etwa bei 700° C. Das wird auf molekulare Umlagerungen, die bei solchen Temperaturen vor sich gehen, geschoben, wobei auch die Magnetisirbarkeit aufhört. Für die Kohlearten ist ein Maximum möglicher Weise dadurch angezeigt, dass die Zunahme von c_p mit wachsender Temperatur von gewissen Temperaturen ab bedeutend abfällt. Nachgewiesen ist ein solches Maximum jedoch noch nicht. Die Gleichung $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta} = 0$ ist vom dritten Grade nach ϑ, sie hat also jedenfalls eine reelle Wurzel, so dass ein Maximum stets möglich ist, falls diese Wurzel sich positiv ergiebt. Wie sich die $\ldots B_2, B_1; A_1, A_2 \ldots$ verhalten, hängt von den μ ab und lässt sich nicht im Voraus sagen. Wir haben ferner

$$\frac{\partial^2 c_p}{\partial \vartheta^2} = \frac{2A_1}{\vartheta^3} + \frac{6A_2}{\vartheta^4}.$$

Somit, wenn diese Grösse Null sein soll, ohne dass $\vartheta = \infty$ ist,

$$\vartheta = -\frac{3A_2}{A_1}.$$

Also müssen für diesen Fall A_1 und A_2 stets entgegengesetzte Zeichen haben. Wir nehmen an, dass B_1 positiv ist. Ist A_2 positiv, so wäre A_1 negativ, alsdann könnte die Gleichung $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta} = 0$ erfüllt werden durch nur einen positiven reellen Werth von ϑ, und es fände dann in der That ein Grenzwerth von c_p, und nur einer, statt. Ist dagegen A_2 negativ, so müsste A_1 positiv sein, in diesem Falle könnte es zwei positive Werthe für ϑ geben, wofür c_p einen Grenzwerth hätte. Nun ist aber, wenn $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta} = 0$ wird, wegen

$$\frac{A_1}{\vartheta^2} + \frac{2A_2}{\vartheta^3} = B_1, \quad \frac{\vartheta^2 c_p}{\partial \vartheta^2} = \frac{2B_1}{\vartheta} + \frac{2A_2}{\vartheta^4}.$$

B_1 sollte positiv sein, für ein positives A_2 wäre also $\frac{\partial^2 c_p}{\partial \vartheta^2} > 0$, für ein negatives A_2 könnte $\frac{\partial^2 c_p}{\partial \vartheta^2} < 0$ sein. Ein Maximum von c_p kann also nur im zweiten Falle stattfinden, für ein negatives A_2, und dann gäbe es zwei Maxima oder gar keines. Dagegen würde c_p ein Minimum, und nur eines haben, ohne zugleich ein Maximum zu besitzen, wenn A_2 positiv ist.

Bilden wir aber den dritten Differentialquotienten von c_p, so giebt dieser

$$\frac{\partial^3 c_p}{\partial \vartheta^3} = -\frac{6}{\vartheta^5}(A_1 \vartheta + 4A_2),$$

also für $\vartheta = -\frac{3A_2}{A_1}$ den Werth $\frac{-6A_2}{\vartheta^5}$. Somit muss, wenn $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ ein Maximum haben soll, A_2 positiv sein. Mit der obigen Darstellung ist es also nicht möglich, für c_p und für $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ Maxima zu erzielen, sondern nur für c_p ein Minimum, für $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ ein Maximum, wenigstens bei endlichen Werthen von ϑ, und falls eben B_1 positiv ist.

Das Umgekehrte tritt ein, wenn B_1 negativ sein sollte. Ob dieses alles der Erfahrung entspricht, kann ich nicht sagen; für Substanzen, bei denen für $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ ein Maximum festgestellt ist, ist jedenfalls ein Maximum von c_p nicht ermittelt.

Wenn ϑ sehr gross ist, wird c_p durch eine lineare Function der Temperatur dargestellt. Das entspricht der Erfahrung, denn man hat gefunden, dass, zu je höheren Temperaturen man gelangt, um so gleichmässiger c_p sich ändert. Als Beispiel nehme ich die specifische Wärme des Diamants, welcher von allen bisher untersuchten festen Körpern die stärkste Veränderlichkeit dieser specifischen Wärme mit der Temperatur aufweist. Nach H. F. Weber haben wir:

Temperatur t	Specifische Wärme c_p	Temperatur t	Specifische Wärme c_p
− 50,5	0,0635	+ 140,0	0,2218
− 10,6	0,0955	206,1	0,2733
+ 10,7	0,1128	247,0	0,3026
33,4	0,1318	606,7	0,4408
58,3	0,1532	806,5	0,4489
85,5	0,1765	985,0	0,4589

Aus den Zahlenangaben für $-50{,}5^0$; $+85{,}5$; $247{,}0$; $+806{,}5$ findet man die Formel

$$c_p = 0{,}955\,9 - 0{,}000\,188\,9\,\vartheta - \frac{363{,}038}{\vartheta} + \frac{3867{,}33}{\vartheta^2}.$$

Zunächst fällt auf, dass B_1 negativ ist. Das hat jedoch nichts zu besagen, denn B_1 ist zugleich so klein, dass durch geringe Aenderung der Zahlenwerthe ein positiver Betrag resultiren könnte. Auch ist es durchaus nicht nöthig, dass B_1 positiv ist. Ferner haben wir A_1 negativ und entsprechend A_2 positiv. Nach der Formel ist also ein Maximum von $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ möglich und es findet statt bei 47^0. Nach den obigen Zahlen sollte man es bei etwas höherer Temperatur, vielleicht bei 70^0 bis 75^0, vermuthen. Das stimmt also leidlich. Berechnet man ferner c_p für die Temperatur $606{,}7^0$ und $985{,}0^0$, so erhält man die Werthe 0,4271 bezw. 0,4541, beide sind zu klein den beobachteten gegenüber. Doch sind die Beobachtungen an sich ungemein unsicher, schon mit Rücksicht auf die Schwierigkeit bei der Messung hoher Temperaturen und die Annahmen, welche den Berechnungen haben zu Grunde gelegt werden müssen [1]). Bei Bor, Silicium und Graphit stimmt die Formel viel besser. Jedenfalls ist sie geeignet, die thatsächlichen Verhältnisse darzustellen.

Sieht man von Reihenentwickelungen ab, so wären Näherungsformeln auch die folgenden:

$$c_p = a + \frac{b}{1 + \alpha\vartheta},$$

$$c_p = a + \frac{b}{1 + \alpha\vartheta + \frac{\beta}{\vartheta}},$$

$$c_p = a + \frac{b + \frac{c}{\vartheta^2}}{1 + \alpha\vartheta + \frac{\beta}{\vartheta}}$$

u. s. f., unter denen je nach dem Verhalten der betreffenden Substanz beliebig Auswahl getroffen werden kann.

Wir kehren nunmehr zu der allgemeinen Formel für c_p zurück. Da, wie wir wissen, K ausserordentlich gross ist im Verhältniss zu p, wenn der Körper sich lediglich unter Atmosphärendruck befindet, so haben wir nach 9)

$$20_1) \qquad c_p = c' + \frac{1 - \gamma}{J} K \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

[1]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 343.

also weil $K = \frac{a}{v^2}$ angenommen ist und angenommen werden kann,

$$20_2) \qquad c_p = c' + \frac{a(1-\gamma)}{J}\frac{1}{v^2}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = c' - \frac{a(1-\gamma)}{J}\frac{\partial \frac{1}{v}}{\partial \vartheta},$$

oder, indem die Dichte mit μ bezeichnet wird,

$$20_3) \qquad c_p = c' - \frac{a(1-\gamma)}{J}\frac{\partial \mu}{\partial \vartheta}.$$

Da a und $1-\gamma$ positiv sind, muss hiernach, so lange die Dichte mit wachsender Temperatur abnimmt, $c_p > c'$ sein. Im Dichtemaximum ist $c_p = c'$ und unterhalb desselben $c_p < c'$. Neben Kupferoxydul ist Diamant eine Substanz, für die anscheinend ein Dichtemaximum festgestellt ist. Für diese Substanz haben wir nach Fizeau

$$v = v_0\ (1 + 0{,}000\,001\,812\,t + 0{,}000\,000\,021\,6\,t^2).$$

Das Minimum von v, das Maximum von μ, liegt bei etwa -43^0. Bei dieser Temperatur wäre also $c_p = c'$, somit nach der obigen Zusammenstellung $c' = 0{,}0703$ und weil das Molekulargewicht des Kohlenstoffs 12 beträgt, die Molekularwärme $mc' = C' = 0{,}844$.

Substanzen, für welche $\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}$ negativ ist, würden mit wachsender Temperatur abnehmende specifische Wärme ergeben, falls für sie $\alpha\vartheta$ selbst anwächst. Das scheint bei Jodsilber der Fall zu sein. Diese Substanz zieht sich bekanntlich innerhalb der Temperaturen -60^0 bis $+142^0$ mit wachsender Temperatur zusammen, für diese könnte also im gleichen Temperaturintervall c_p mit wachsender Temperatur abnehmen. In dem Tabellenwerke von Landolt und Börnstein finde ich nun für Jodsilber folgende Angaben:

c_p	zwischen	15^0	und	98^0	gleich 0,061 59
c_p	„	14^0	„	142^0	„ 0,057 29
c_p	„	136^0	„	264^0	„ 0,057 7

Das entspricht dem obigen.

Sei

$$\frac{a(1-\gamma)}{J}\mu_0 = \lambda, \quad v = v_0\ (1 + a\vartheta),$$

so wird

$$20_4) \qquad c_p = c' + \lambda\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}\frac{1}{(1+\alpha\vartheta)^2}.$$

Nehmen wir bei Diamant für c' den früher angegebenen Werth 0,0703 an und setzen gemäss der obigen Zusammenstellung c_p für 0^0 gleich 0,1040, so wäre, weil für $t = 0$ das $\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta} = 0{,}000\,001\,812$

ist, $\lambda = 18598$. Für 33° und 86° haben wir nach Fizeau

$$\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta} = 0{,}000\,003\,238, \text{ bezw. } 0{,}000\,005\,527,$$

also ergiebt sich bei 33° das $c_p = 0{,}1305$, bei 86° das $c_p = 1730$, während sein sollte $c_p = 0{,}1314$ bezw. $c_p = 0{,}1769$. Die Uebereinstimmung lässt angesichts der so weit abstehenden Temperaturen (— 43° und 0°), für welche die Constanten c' und λ bestimmt sind, kaum etwas zu wünschen übrig, zumal wenn man beachtet, dass bei der Weiterrechnung eine so ganz fremde Formel wie die Ausdehnungsformel concurrirt. Wie weit diese Ausdehnungsformel angewendet werden darf, weiss ich nicht. Aber es ist sehr bemerkenswerth, dass die Uebereinstimmung selbst noch bis über 200° vorhanden ist. Für 200° ist $\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta} = 0{,}000\,010\,45$ und demnach $c_p = 0{,}2644$ statt 0,2685, also selbst bei dieser Temperatur noch sehr gut mit der Beobachtung übereinstimmend. Und dabei sind die Werthe von c' und λ nicht einmal den Beobachtungen genauer angepasst. Die berechneten Zahlen sind sämmtlich kleiner als die beobachteten; man braucht nur die Constante λ ein wenig zu ändern, um die Uebereinstimmung noch viel auffälliger zu machen. Auf genaue Ermittelung der Constanten kommt es mir jedoch nicht an, sondern nur auf den Nachweis der Richtigkeit der Formel, und dieser dürfte hinreichend geführt sein, mindestens für Temperaturen zwischen — 50° und + 300°. Wie sich die Theorie ausserhalb dieser Grenzen verhält, weiss ich nicht, da die Formeln für die Ausdehnung nicht reichen.

Die specifische Wärme der festen Körper bei constantem Volumen ist fast genau so gross, wie die bei constantem Druck, dem entspricht auch die Formel 11) der hier dargelegten Theorie. Sie giebt zusammen mit der unter 9)

$$c_p - c_v = \frac{p + K + \gamma(p - K)}{J} \frac{\partial v}{\partial\vartheta} \frac{1}{1 + \gamma \frac{v}{\vartheta} \frac{1}{\frac{\partial v}{\partial\vartheta}}}$$

$$= \lambda \frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta} \frac{1}{1 + \gamma \frac{1}{\vartheta} \frac{1 + \alpha\vartheta}{\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}}} \left(1 + \frac{1}{\alpha\vartheta}\right)^2.$$

$\lambda \frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}$ ist zwar von der Ordnung von c_p selbst, aber

$$1 + \gamma \frac{1}{\vartheta} \frac{1 + \alpha\vartheta}{\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}}$$

ist gross, bis zu 10 und mehr.

Für Kupfer soll sein

$$c_p = 0{,}0910 + 0{,}000046\,t,$$
$$\alpha\vartheta = 0{,}00004788\,t + 0{,}00000003075\,t^2.$$

Mit unserer Formel für c_p, angewendet auf $t = 0^0$ und $t = 100^0$, berechnet sich hiernach $\lambda = 747{,}9$. Für γ haben wir bei Kupfer ermittelt 0,09628 (S. 206), somit wird

$$c_p - c_v = 0{,}0043, \text{ bei } 0^0,$$
$$c_p - c_v = 0{,}0070, \text{ bei } 100^0.$$

Die specifische Wärme bei constantem Druck würde hiernach bei festen Körpern rascher wachsen als die bei constantem Volumen.

Auf Grund der Formel

$$c_p - c_v = c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{\vartheta}{J}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = -\frac{\vartheta}{J}\frac{\partial p}{\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)^2$$

kann man die Differenz der specifischen Wärmen ebenfalls berechnen, wenn $\frac{\partial p}{\partial v}$, also der Compressionscoëfficient, bekannt ist. Man findet auf diese Weise für Kupfer bei mittleren Temperaturen als Differenz 0,0024, also von gleicher Grössenordnung wie die aus unserer Theorie sich ergebende Zahl. Mehr wird man bei Anwendung so heterogener Bestimmungsmethoden nicht erreichen können.

Noch auf Folgendes ist aufmerksam zu machen. c_p kann Null werden für solche Temperaturen, für welche

$$c' = -\lambda \frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}\frac{1}{(1+a\vartheta)^2}$$

ist. Substanzen, bei denen $\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}$ unter allen Umständen positiv ist, würden dann ein negatives c' erfordern, sonst könnte c' auch positiv sein. Für Diamant hatten wir $c' = 0{,}0703$, für Kupfer finden wir aus den obigen Angaben $c' = 0{,}0546$, also ebenfalls positiv und von dem Werth für Diamant nicht sehr verschieden. Für Diamant müsste hiernach sein

$$\frac{\partial(\alpha t)}{\partial t} = -0{,}00003378,$$

das gäbe mit den obigen Formeln für αt als Temperatur -129^0 C. für Diamant. Für Kupfer fände man -2000^0 C. Letztere ist unmöglich, also könnte c_p zwar für Diamant Null sein, nicht aber für Kupfer. Indessen ist kaum zu sagen, welche Bedeutung ersteres haben soll. Die Ausdehnungsformeln werden auch kaum so weit angewendet werden dürfen.

Nach der Definition ist sodann

$$C' = \overline{C}_v - \frac{\overline{R}}{J}\gamma = \overline{C}_v - 1{,}964\,\gamma.$$

Wäre $\overline{C_v}$ bekannt, so vermöchte man hieraus γ zu berechnen, was aber nicht der Fall ist. Umgekehrt ist

$$\overline{C_v} = C' + 1{,}964\,\gamma.$$

Für Kupfer ist $C' = 0{,}0546 \times 63{,}2 = 3{,}451$ und $\gamma = 0{,}0963$, das gäbe $\overline{C_v} = 3{,}63$ etwa, und ist etwas grösser als die Atomwärme, wie sie den gasförmigen Elementen zukommt. Indessen darf man wohl den Schluss hieraus ziehen, weil Kupfer einatomig ist, dass die Formel den Thatsachen entspricht. Ist Kohlenstoff ebenfalls einatomig, wofür die Molekularwärme der Kohlensäure spricht, so hätten wir aus dem Werthe von c' für Diamant $C' = 0{,}0703 \times 12 = 0{,}844$. Die Molekularwärme der Kohlensäure bei constantem Volumen beträgt 7,48 bei 100°, also in der Temperatur, in der dieses Gas dem idealen Zustande jedenfalls nahe steht. Da die Molekularwärme von O_2 etwa 4,95 ist, so wäre hiernach die Molekularwärme (Atomwärme) der Kohle zu 2,53 zu schätzen, was ungefähr der Atomwärme bei constantem Volumen von Quecksilberdampf, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und einiger anderer Gase entspricht. Hiernach hätten wir für Diamant $\gamma = 0{,}85$ etwa, was freilich fast zehn Mal so gross ist wie der Werth für Kupfer. Aber diese Berechnung ist ganz unsicher.

Aus der Gleichung

$$\lambda = \frac{(1 - \gamma)\, a\, \mu_0}{J}$$

folgt ferner $K = a\,\mu_0^2 = \dfrac{J\,\lambda\,\mu_0}{1-\gamma}$. Für Kupfer war $\lambda = 747{,}9$, da $\mu_0 = 8{,}9$ ist, so ergiebt sich etwa $K = 3{,}1 \times 10^5$ Atmosphären. Das ist freilich nur etwa ein Fünftel oder ein Drittel des früher (S. 206) ermittelten Werthes. Gleichwohl darf die Uebereinstimmung nicht als schlecht bezeichnet werden angesichts der so verschiedenen und so unsicheren Daten für die Berechnung.

Für Eisen wird als Formel zur Berechnung von c_p innerhalb der Temperatur von 0° bis 660° C. gegeben:

$$c_p = 0{,}1101 + 0{,}000\,101\,25\,t + 0{,}000\,000\,492\,t^2,$$

also

$$c_p = 0{,}1101 \text{ bei } 0^0 \text{ und } c_p = 0{,}1251 \text{ bei } 100^0\,\text{C}.$$

Da für Eisen

$$\alpha t = 0{,}000\,034\,08\,t + 0{,}000\,000\,027\,8\,t^2$$

ist, so ergiebt sich

$$c' = + 0{,}0129; \qquad \lambda = 2853{,}4.$$

Für 200° würde aus unserer Gleichung hiermit folgen $c_p = 0{,}1398$, wogegen die obige Formel ergiebt $c_p = 0{,}1400$, fast genau damit übereinstimmend. c' ist kleiner, λ ist grösser wie bei Kupfer. Da

$C' = 0{,}0129 \times 55{,}9 = 0{,}72$, ferner $\gamma = 0{,}095$ ist, so betrüge für Eisendampf $C_v = 0{,}9$. Das ist freilich wenig gegenüber den entsprechenden Werthen für die Atomwärme mancher Gase. Aber dass es Gase und Dämpfe giebt, die eine ebenfalls geringe Atomwärme haben, ist bekannt. Für K ergiebt sich auch für Eisen ein kleinerer Werth als nach der Berechnung auf Seite 207, jedoch beträgt er bei der Annahme $n = 1$ bereits mehr als sechs Zehntel von dieser Berechnung; und ist diesem Werthe fast gleich, wenn $n = \frac{3}{2}$ angesetzt wird.

Immerhin ist vielleicht die Annahme, dass K auch bei festen Körpern nur proportional dem Quadrate der Dichte variirt, nicht ganz stichhaltig. Die Clausius'sche Annahme $K = \frac{a}{(v + \beta)^2}$ würde besser, wenn auch noch nicht ganz ausreichend, passen. Die Formeln danach zu corrigiren ist so einfach, dass es übergangen werden darf. Auf die hier dargelegte Theorie ist dieses aber von geringem Einfluss. Ausserdem ist zu beachten, dass das Zahlenmaterial äusserst unsicher ist, denn wenn auch vielleicht die besondere Beschaffenheit der Substanz auf die Ausdehnung und die specifische Wärme keinen erheblichen Einfluss besitzt — wiewohl auch hier ein solcher Einfluss zweifellos vorhanden ist —, zeigt sie sich doch von sehr grosser Bedeutung für die Elasticität. Gusseisen hat einen nur halb so grossen Elasticitätscoëfficienten E wie gezogenes Eisen, für Kupfer sind die Unterschiede nach der Beschaffenheit nicht so gross, aber immerhin noch gross genug. Ebenso ist n je nach der Beschaffenheit der Substanz sehr verschieden gross. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass die Metallsorten, an denen von so verschiedenen Beobachtern so verschiedene Grössen wie c_p, $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$, E, n bestimmt sind, gleiche Beschaffenheit gehabt haben.

65. Schmelzen, Verflüchtigen und Umwandeln der festen Körper.

Wir sprechen zunächst vom Schmelzen der festen Körper. Wenn man einem festen Körper ständig Wärme zuführt, so erhöht sich seine Temperatur und zuletzt geht er in eine Flüssigkeit über. Bei vielen Körpern, insbesondere den nicht krystallinischen, geschieht dieser Uebergang stetig, indem sie allmählich erweichen und zuletzt ganz flüssig werden, wie Pech, Paraffin u. s. f. Bei anderen dagegen, wozu die krystallinischen Körper gehören, wie Eis, die meisten Metalle u. s. f., ist dieser Uebergang anscheinend ein plötzlicher, Erweichen tritt nicht ein, sondern sofort Verflüssigen. Sollten die Zwischen-

zustände zwischen fest und flüssig auch hier vorhanden sein, so sind sie jedenfalls so zusammengedrängt, dass man sie gar nicht oder nur schwer von einander zu trennen vermag.

Im ersten Falle ist es nicht möglich, eine Grenze zwischen fest und flüssig anzugeben; die beiden Enden der Reihe zwar sind physikalisch leicht zu unterscheiden und zu definiren, die Zwischenzustände aber können, je nachdem sie näher dem einen oder dem anderen Endzustande liegen, dem festen oder dem flüssigen Aggregatzustande beigezählt werden. Indessen ist es zweckmässig, diese Zwischenzustände von den Endzuständen zu trennen und als besondere Zustände zu behandeln, die Theorie der Elasticität einerseits und die Hydrodynamik andererseits beziehen sich auf die Endzustände. Die plastischen Zwischenzustände zu behandeln, scheint ungemein complicirt und ist nur in wenigen Fällen gelungen. Da bei Substanzen dieser Art die Zustandsfläche für den festen Zustand mit der für den flüssigen durch einen stetigen Zug verbunden ist, ohne Kanten und Risse an der Uebergangsstelle von dem einen Zustand in den anderen, so haben wir für beide Zustände nur eine solche Zustandsfläche. Deshalb hat man auch solche Substanzen überhaupt als Flüssigkeiten betrachtet, zumal sie die Haupteigenschaft der Flüssigkeiten besitzen, nach allen Richtungen gleiche Eigenschaften aufzuweisen.

Im zweiten Falle dagegen ist die Grenze zwischen fest und flüssig hinreichend scharf gezogen; die Zustandsfläche besitzt an der Uebergangsstelle eine scharfe Kante, abgesehen von der Erscheinung der Unterkühlung, über die schon gesprochen ist. Die festen Körper haben von denen der Flüssigkeit, in die sie übergehen, ganz verschiedene Eigenschaften, insbesondere Eigenschaften, welche nach verschiedenen Richtungen verschieden sind. In der That ist es kaum vorstellbar, wie Eigenschaften, die von der Richtung abhängen, sich allmählich ausbilden sollen. Gemenge beider Arten von Substanzen, wie z. B. Wachs, schliessen sich naturgemäss mehr den Substanzen dieser Art an. Die Erscheinungen sind jedoch sehr verwickelt, und solche Gemenge zeigen oft überhaupt keinen einheitlichen Uebergang aus dem einen Zustand in den anderen.

Hiernach ist es bei einer grossen Zahl von Substanzen schwierig, zwischen den beiden Zuständen, fest und flüssig, zu unterscheiden und diese Zustände von einander durch Zuweisung bestimmter Eigenschaften zu trennen. Giebt es doch sogar nach O. Lehmann[1]) und Anderen Substanzen, welche, anscheinend flüssig, gleichwohl die Haupteigenschaft der krystallinischen Stoffe zeigen, nach verschiedenen Richtungen sich verschieden zu verhalten. Man zeichnet darum gegenwärtig die festen Stoffe vor den flüssigen durch die Reibung aus, welche bei den

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 40, S. 401 ff.

ersteren ausserordentlich viel grösser sein soll als bei diesen. Das reicht für die Grenzzustände, nicht aber für die Zwischenzustände.

Für die thermodynamische Behandlung kommt dieses alles zunächst nicht in Frage, denn die Gleichungen, zu denen diese führt, bestehen nicht bloss für den unmittelbaren Uebergang aus dem festen Zustand in den flüssigen und umgekehrt, sondern überhaupt für zwei benachbarte Zustände — ob diese sich von einander grundsätzlich unterscheiden oder nicht. Die Grössen sind nur richtig zu definiren. Sprechen wir daher im Folgenden auch von „fest" und „flüssig" in dem üblichen Sinne der Worte, so sind doch die Ableitungen auch für alle Zwischenzustände gültig, und es ist nicht nöthig, die Vieltheilung, so nothwendig sie rein physikalisch ist, auch in den mathematischen Entwickelungen beizubehalten. Das Physikalische wird aber selbstverständlich im Einzelnen hervorzuheben sein.

Das Schmelzen der festen Körper geschieht nun unter ganz denselben Bedingungen, wie das Verdampfen der flüssigen. Insbesondere existirt eine Schmelztemperatur in dem gleichen Sinne wie eine Verdampfungstemperatur und erhält sich wie diese so lange auf gleicher Höhe, als das Schmelzen andauert und die äusseren Umstände sich nicht ändern. Erst wenn die Substanz zur Flüssigkeit vollständig geschmolzen ist, beginnt bei weiterer Wärmezufuhr die Temperatur zu steigen, vorher nicht. Dementsprechend finden die Gleichungen des Abschnittes 50 im ersten Bande dieses Werkes und die in Abschnitt 62 dieses Bandes auch hier Anwendung. Beziehen wir den Index 2 auf den flüssigen, den Index 3 auf den festen Zustand (Index 1 bleibt dem dampfförmigen vorbehalten), so haben wir also für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand

1) $$p_2 = p_3, \qquad \vartheta_2 = \vartheta_3,$$

Gleichungen, welche besagen, dass Flüssigkeit und fester Körper, unter gleichem Druck stehend, gleiche Temperatur haben. Ferner

2) $$\Phi_2 = \Phi_3$$

als Art Schmelzdruckgleichung entsprechend der Spannungsgleichung. Sodann

3) $$S_2 - S_3 = \frac{l}{\vartheta},$$

woselbst l die Schmelzwärme bedeuten soll, für den Entropieunterschied des Körpers im flüssigen und festen Zustande,

4) $$U_2 - U_3 = J\vartheta(S_2 - S_3) - p(v_2 - v_3) = Jl - p(v_2 - v_3)$$

für den entsprechenden Energieunterschied,

5) $$F_2 - F_3 = -p(v_2 - v_3)$$

für den Unterschied der freien Energieen,

6) $$l = \vartheta \frac{v_2 - v_3}{J} \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

für die Schmelzwärme,

7) $$\int_{v_2}^{v_1} p\, dv = p(v_2 - v_3)$$

für die äussere Arbeit beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand unter dem Druck p.

Wir haben zunächst für einige dieser Grössen das aus der Erfahrung ermittelte zusammen zu stellen und zu erläutern.

Vor allem die Schmelztemperatur:

Bei Substanzen, welche überhaupt eine bestimmte Schmelztemperatur haben, wie die meisten krystallinischen, scheint diese für den Uebergang in den flüssigen Zustand entscheidend zu sein. Gleichwohl ist es denkbar, dass, wie eine Flüssigkeit über ihre Verdampfungstemperatur „überhitzt" werden kann, ohne in den dampfförmigen Zustand überzugehen, so auch ein fester Körper „überschmolzen" zu werden vermöchte und dabei fest bliebe. Für Eis ist dieses einmal behauptet worden, hat sich jedoch nicht bestätigt. Für das Hydrat des Kochsalzes $NaCl + 2H_2O$ scheint eine Ueberschmelzung mit Sicherheit durch Frankenheim's Beobachtungen festgestellt zu sein. Die normale Schmelztemperatur dieses Stoffes ist -12^0, unter dem Mikroskop fand er sich jedoch noch bei $+15^0$ fest[1]). Nimmt man dazu, dass Flüssigkeiten überkaltet werden können, ohne dass sie fest zu werden brauchen und bezieht sich auf die entsprechenden Verhältnisse bei dem Uebergang zwischen den beiden Zuständen „flüssig" und „dampfförmig", so kann man die im ersten Bande dieses Werkes Seite 411 ff. angestellten Betrachtungen auf unseren jetzigen Fall übertragen. Die in Fig. 5 daselbst gezeichneten Curven würden dann die Isothermen für den flüssigen und festen Zustand darstellen, und es entspräche das Curvenstück $\alpha\beta$ dem überkalteten Zustande der Flüssigkeit, das $\delta\varepsilon$ dem überschmolzenen des festen Körpers; das Curvenstück $\beta\gamma\delta$ würde absolut labile Zustände geben und nicht realisirbar sein.

Wie bemerkt, ist das Curvenstück $\delta\varepsilon$ nur in einem, vielleicht in zwei Fällen festgestellt, seine Existenz also im Allgemeinen sehr unsicher, das $\alpha\beta$ ist aber für gewisse Temperaturintervalle (für eine gewisse Zahl von Isothermen) mit Sicherheit vorhanden. Ostwald[2]) hat insbesondere eine Substanz angegeben, Salol (Salicylsäure-Phenolester), für welche der überkaltete Zustand so sehr stabil ist, dass er nur durch Berührung der Flüssigkeit mit Körnchen fester eigener Substanz, mit Salolkrystallen, aufgehoben werden kann, sonst an-

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, Bd. 1, S. 994.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 22, S. 289 ff.

scheinend in keiner anderen Weise. Gleichwohl muss es Temperaturen geben, unterhalb denen der flüssige Zustand nicht mehr erhalten bleiben kann, wegen deren auf die S. 228 enthaltenen Entwickelungen zu verweisen ist. Ostwald selbst bemerkt, dass, wenn es solche Temperaturen nicht gäbe, es ganz unverständlich wäre, wie jemals ein Salolkrystall überhaupt habe entstehen können, da sonst das flüssige Salol nur krystallisiren soll, wenn es mit einem festen Salolkrystall in Berührung gebracht wird. So stabil also der Zustand der Ueberkaltung hier scheint, ist er doch von wirklich stabilen Zuständen zu unterscheiden und Ostwald nennt ihn, wie überhaupt jeden Zustand, der schliesslich doch nicht haltbar ist und plötzlich in einen anderen übergeht, metastabil. Die Curvenstücke $\alpha\beta$ und $\delta\varepsilon$ der angezogenen Figur würden also metastabile Zustände bei dem Uebergange aus dem flüssigen in den festen und aus dem festen in den flüssigen Zustand darstellen. Zu beiden Seiten, rechts bezw. links, sind die im Allgemeinen stabilen Zustände der Flüssigkeit und des festen Körpers, zwischen ihnen die labilen, physikalisch nicht realisirbaren.

Es kann sein, dass das ganze Curvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ weder metastabile noch labile Zustände darstellt, sondern neutrale. Hätten alle Isothermen solche neutrale Theile zwischen dem sicher festen und dem sicher flüssigen Zustande, so wäre die Substanz auf diesen Theilen nicht fest noch flüssig. Das ist der Fall bei den erweichenden, amorphen, Substanzen; für diese existirt eine eigentliche Schmelztemperatur nicht; besser gesagt, zwischen gewissen Temperaturen, jenseits welchen diese Substanzen sicher fest oder sicher flüssig sind, liegen eine Reihe anderer Temperaturen, bei denen man sie ebensowohl als flüssig wie als fest beanspruchen kann. Es sind Temperaturen des plastischen, weichen Zustandes.

Schmelzpunktsregelmässigkeiten sind nicht entfernt in dem Maasse bekannt, oder erkannt, wie Siedepunktsregelmässigkeiten. Bei den Elementen ist die Schmelztemperatur abermals eine periodische Eigenschaft der Atomgewichte [1]). Trägt man die Atomgewichte als Abscissen, die Schmelzpunkte als Ordinaten graphisch auf, so erhält man eine wellenförmige Curve, die einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechende Curve der Atomvolumina aufweist und ergiebt, „dass alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren, unter Rothgluth flüssigen Elemente auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumencurve sich befinden; alle strengflüssigen oder für unsere Mittel unschmelzbaren Elemente liegen auf den absteigenden Aesten und in den Minimalpunkten derselben". In den eine natürliche Familie bildenden Elementen wächst die Schmelztemperatur mit wachsendem Atomgewicht; doch giebt es Ausnahmen von dieser Regel, „wie über-

[1]) Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1893.

haupt alle auf dem periodischen System fussende Gesetzmässigkeiten nur immer im Grossen und Ganzen Gültigkeit besitzen".

Andere Regelmässigkeiten sind folgende:

In binären normalen Verbindungen, die ein Element gemeinsam haben, sind die Schmelzpunkte periodische Functionen des Molekulargewichts des übrigen Theiles der Verbindungen.

In homologen Reihen haben die Verbindungen mit paarigem Kohlenstoff höheren Schmelzpunkt als die mit unpaarigem (Regel von Baeyer). Folgende Zusammenstellung ist dem citirten Werke von Nernst und Hesse entnommen.

1. Normale Fettsäuren.		2. Bernsteinsäuren.	
Formel	Schmelzpunkt	Formel	Schmelzpunkt
$C_2H_4O_2$	+ 16,7°	$C_4H_6O_4$	+ 180°
$C_3H_6O_2$	tiefer als — 21°	$C_5H_8O_4$	97°
$C_4H_8O_2$	0°	$C_6H_{10}O_4$	148°
$C_5H_{10}O_2$	tiefer als — 16°	$C_7H_{12}O_4$	103°
$C_6H_{12}O_2$	— 2°	$C_8H_{14}O_4$	140°
$C_7H_{14}O_2$	— 10,5°	$C_9H_{16}O_4$	106°
$C_8H_{16}O_2$	+ 16°	$C_{10}H_{18}O_4$	127°
$C_9H_{18}O_2$	+ 12°	$C_{11}H_{20}O_4$	+ 108°
$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30°		
$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62°		
$C_{17}H_{34}O_2$	+ 59,9°		
$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69,2°		

Die beiden Reihen zeigen diese merkwürdige Regel ganz deutlich. Ausserdem bemerkt man, dass bei den Verbindungen mit unpaarem *C* in beiden Reihen der Schmelzpunkt mit wachsendem Molekulargewicht ansteigt. Bei den Verbindungen mit paarem *C* fällt er in der ersten Reihe zuerst, um dann anzusteigen, in der zweiten Reihe fällt er überhaupt mit wachsendem Molekulargewicht.

In isomeren Reihen haben die Paraverbindungen vielfach höheren Schmelzpunkt als die Meta- und Orthoverbindungen, zum Beispiel:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Andere sogenannte „Regelmässigkeiten" verlieren sich gar zu sehr ins Einzelne. Nernst hat noch auf Folgendes hingewiesen, was mit dem Vorstehenden in gewisser Verbindung steht und mit einem sehr bedeutenden Satz, den Ostwald angegeben hat. Feste Substanzen können bekanntlich in verschiedenen Modificationen bestehen, so Schwefel, Phosphor, Selen und besonders sehr viele organische Stoffe. Beim Aufsuchen von solchen Regelmässigkeiten wird es also namentlich darauf ankommen, welche Modificationen mit einander zu ver-

Formel	Schmelzpunkt		
	Para-verbindung	Meta-verbindung	Ortho-verbindung
$C_6H_4JNO_2$	171°	34°	49°
$C_6H_4BrNO_2$	125°	56°	41°
$C_6H_4NO_2CH_3$	54°	16°	tiefer als — 20°
$C_6H_4BrNH_2$	63°	18°	31°
$C_6H_4NO_2COOH$	238°	141°	147°
$C_6H_4ClCOOH$	236°	152°	137°

gleichen sind. Unterhalb der Schmelztemperatur einer Substanz kann ihre Flüssigkeit nur höchstens metastabil sein, im Sinne Ostwald's. Während sie bei der Schmelztemperatur selbst mit der festen Substanz gleiche Stabilität besitzt, ist sie bei tieferer Temperatur weniger stabil, der feste Zustand nimmt also nach der Seite der fallenden Temperatur dem flüssigen gegenüber an Stabilität zu. Besteht nun eine Substanz in zwei Modificationen, von denen eine stabiler ist als die andere, und zwar beide in ihrem Schmelzzustande genommen, so befindet sich die erstere auch mit Bezug auf die Flüssigkeit dieser anderen Modification in einem stabileren Zustande, also so, als ob die Flüssigkeit dieser letzteren ihr gegenüber unterkühlt wäre und hieraus folgt, dass

die stabilere Modification einen höheren Schmelzpunkt haben muss.

Das ist in der That der Fall. So schmilzt die krystallinische in Schwefelkohlenstoff nicht lösliche Modification des Selens bei 217°, dagegen die weniger stabile amorphe, in Schwefelkohlenstoff lösliche, schon bei 125 bis 130°. Ebenso hat der rothe Phosphor eine höhere Schmelztemperatur, 255°, als der weniger stabile, sich in ihn von selbst verwandelnde, gewöhnliche Phosphor mit 44°. Die Differenzen sind, wie man sieht, unter Umständen sehr bedeutend, und man wird zu zutreffenden Ergebnissen nur gelangen, wenn man bei Stoffen, die in verschiedenen Modificationen auftreten, diejenigen beiderseitigen Modificationen mit einander vergleicht, welche gleiche relative Stabilität besitzen.

Indessen ist es selbstverständlich schwer zu entscheiden, welche relativen Stabilitäten hiernach zusammen zu halten sind, zumal

Stoffe beim Verlassen einer Modification nicht sofort in die stabilste Modification übergehen, sondern in die nächst stabilere.

Diese Regel hat Ostwald erkannt[1]). Man kann die Stabilität eines Systems durch seine freie Energie F messen, je grösser diese

[1]) l. c.

freie Energie ist, um so weniger stabil ist das System. Beim isothermischen Uebergang aus einem Zustande in einen anderen wird hiernach der stabilere Zustand die geringere freie Energie besitzen. Ostwald's Regel besagt also,

> dass ein Körper beim Verlassen einer Modification nicht sofort in diejenige Modification übergeht, welcher die kleinste freie Energie zukommt, sondern in diejenige, welche die nächst kleinere freie Energie hat.

Es wird die ganze Stufenleiter der freien Energieen, welche die Substanz in den verschiedenen Modificationen bei im Uebrigen gleichen Verhältnissen haben kann, durchlaufen, bis zu der geringsten freien Energie. Als Beispiel führt Ostwald Quecksilberjodid an; die rothe Modification ist stabiler als die gelbe. Vermischt man aber Quecksilberchlorid mit Jodkaliumlösung zur Fällung des Quecksilberjodids, so erscheint zunächst die gelbe Modification des Jodids, die dann erst in die stabilere rothe Modification übergeht. Der Uebergang kann jedoch für lange Zeit aufgehalten werden, wenn die Fällung des Jodids aus einer alkoholischen Lösung dieser Substanz mit Wasser geschieht. „Ebenso sublimirt Quecksilberjodid auch unterhalb der Umwandlungstemperatur immer in der gelben Form, und diese wandelt sich erst langsam in die rothe, beständigere, um."

Verdichtet man Phosphordampf durch Abkühlung bis unter die Schmelztemperatur, so entsteht zunächst die metastabile Flüssigkeit, dann der ebenfalls metastabile feste gelbe Phosphor, zuletzt der stabile rothe. „Cyangas giebt beim Abkühlen nicht das beständige Paracyan, sondern das unbeständige flüssige Cyan." Der Uebergang kann sogar durch Modificationen geschehen, die so labil sind, dass sie bei geringstem Anlass explosionsartig sich verwandeln. „So geben die Dämpfe der Cyanursäure, die mit denen der Cyansäure identisch sind, beim Verdichten die der letzteren, obwohl diese so unbeständig ist, dass sie sich bei geringer Erwärmung unter Explosion in Cyamelid verwandelt." Gerade bei isomeren Stoffen, die identische Dämpfe geben, soll nach Ostwald ausnahmslos bei Verdichtung von allen möglichen Formen zuerst die unbeständigste Form erscheinen.

Die vorstehenden Beispiele dürften genügen, den Sinn des merkwürdigen Ostwald'schen Satzes, der offenbar von ausserordentlicher Tragweite ist, darzuthun. Für unseren jetzigen Fall aber erhellt hieraus, dass durch diese Complication die Ermittelung entsprechender Modificationen noch weiter erschwert ist, da nun auch nicht einmal mehr feststeht, ob eine zuletzt erreichte Modification auch unter allen Umständen die für den betreffenden Körper stabile, letzte, ist.

Ehe wir die Schmelztemperaturen weiter betrachten, haben wir noch vorläufig von der Dichteänderung bei dem Schmelzen und von der Schmelzwärme zu sprechen.

Hinsichtlich der Dichteänderung verhalten sich die Stoffe sehr verschieden. Manche, wie Eis, Wismuth, Eisen, Kaliumnitrat und vielleicht noch andere ziehen sich beim Schmelzen zusammen; die feste Phase schwimmt dann auf der flüssigen.

Eine Volumeinheit Eis bei 0^0 giebt nach Kopp 0,908 Volumeneinheiten Wasser gleicher Temperatur, eine Volumeneinheit festes Wismuth bei seiner Schmelztemperatur 0,97 Volumen flüssiges Wismuth. Für Eisen sind entsprechende Verhältnisszahlen nicht bekannt. Hinsichtlich anderer Substanzen schwanken die Angaben. Nach Nies und Winkelmann [1]) sollen Zinn, Zink, Antimon und Kupfer sich wie die genannten Körper verhalten, die feste Phase also bei ihnen auf der flüssigen schwimmen. Nach Anderen soll das mindestens für Zinn nicht der Fall sein. Andererseits ist es sicher, dass sehr viele Stoffe beim Schmelzen eine Volumenvermehrung erfahren. So Schwefel, Phosphor, Stearin, Chlorcalcium und eine Anzahl anderer.

Folgende Zusammenstellung von Vicentini und Omodei entnehme ich aus der Winkelmann'schen Encyklopädie der Physik, die Zahlen für Wasser sind nach Bunsen, die für Ameisensäure und Essigsäure nach Pettersson gegeben.

Substanz	Dichte		Thermische Ausdehnung $\times 10^{+6}$	
	fest	flüssig	fest	flüssig
Pb	11,005	10,645	129	88
Cd	8,366 5	7,989	170	95
Bi	9,673	10,004	120	40
Sn	7,183 5	6,988	114	69
S	—	1,811 4	482	354
Na	0,951 9	0,928 7	278	216
K	0,851 4	0,829 8	299	250
P	1,806 5	1,745 3	520	376
Hg	14,193	13,690	179	—
H_2O	0,916 66	0,999 88	77	Contraction
CH_2O_2	1,420	1,245	435	817
$C_2H_4O_2$	1,231	1,071	514	1080

Die Tabelle enthält nur Wismuth und Eis als Substanzen, die bei der Verflüssigung sich zusammenziehen, alle anderen Substanzen dehnen sich aus. Die Zahlen der letzten beiden Spalten beziehen sich auf die thermischen Ausdehnungscoëfficienten bei der Schmelztemperatur; mit Ausnahme der Ameisensäure und der Essigsäure weisen alle anderen Substanzen eine Verringerung der thermischen Ausdehnung auf bei dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand. Da der Grad der

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 13.

Ausdehnung im Allgemeinen mit wachsender Temperatur ansteigt, bedeutet dieses eine erhebliche Unstetigkeit im Verhalten dieser Substanzen beim Schmelzen. Am stärksten ist diese Unstetigkeit beim Wismuth, woselbst der Ausdehnungscoëfficient beim Schmelzen der Substanz auf den dritten Theil herabsinkt. Sonst nimmt er um durchschnittlich die Hälfte ab bezw. zu.

Die Volumenänderung geht bei den Substanzen, die wie die krystallinischen plötzlich schmelzen, auch plötzlich vor sich. Bei den anderen Substanzen geschieht sie allmählich, doch zeigt die Curve der Volumenänderung mit wachsender Temperatur auch bei diesen an einer gewissen Stelle einen scharfen Knick, so bei Wachs an der Temperaturstelle 64° C., sie steigt von 0° bis 64° weit steiler an, als späterhin und besteht aus zwei bei 64° scharf auf einander treffenden Theilen. Auch hier ist der Ausdehnungscoëfficient im wirklich flüssigen Zustande zunächst kleiner als im voraufgehenden noch plastischen. Eigenthümlich verhält sich das Rose'sche Metall und das Stearin; es tritt bei der Verflüssigung erst eine Volumenabnahme und dann eine Volumenzunahme ein, was auf Umlagerungen in neue Modificationen hindeutet.

Je nach der Art des Stoffes ist also

$$v_2 - v_3 \gtreqless 0.$$

Das Gleichheitszeichen gilt für die amorphen Stoffe, welche plastische Zustände haben, und zwar für den letzten plastischen und den ersten flüssigen Zustand.

Aus Gleichung 5) folgt, dass hiernach die freie Energie der Substanzen im festen Zustande kleiner, gleich oder grösser sein kann, als die im flüssigen. Dem zufolge, was vorhin von dieser Energie gesagt ist, werden hiernach Substanzen, welche beim Schmelzen an Volumen zunehmen, im flüssigen Zustande stabiler sein als im festen, solche, welche an Volumen abnehmen, wie Wasser, im festen Zustande stabiler sein als im flüssigen. Substanzen, welche in beiden Zuständen gleiches Volumen haben, sind auch in beiden Zuständen gleich stabil oder labil. Alles dieses bezogen auf die Schmelztemperatur und normale Verhältnisse.

Die Schmelzwärme l ist stets positiv, das heisst, beim Schmelzen wird stets Wärme verbraucht, ob dabei eine Volumenvermehrung oder eine Volumenverringerung eintritt. Da im letzteren Falle äussere Arbeit gewonnen wird, so ergiebt sich, dass die Wärme zur Leistung innerer Arbeit verbraucht wird. Worin diese innere Arbeit besteht, ist — namentlich wenn Volumenverringerung eintritt — nicht leicht zu sagen; es müssen trotz dieser Volumenverringerung Molekulardissociationen eintreten. Indessen ergiebt sich aus Gleichung 4), dass unter gleichen Umständen im Falle einer Volumenverringerung die innere Energieänderung kleiner sein muss als sonst.

Von der Schmelzwärme selbst werden wir bald zu sprechen haben. Zunächst richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die sie bestimmende Gleichung 6). Aus dieser Gleichung folgt nämlich

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{Jl}{\vartheta} \frac{1}{v_2 - v_3}, \qquad \frac{\partial \vartheta}{\partial p} = \frac{\vartheta}{Jl} (v_2 - v_3).$$

Da l und ϑ positiv sind, so folgt, dass $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$, und also auch $\frac{\partial \vartheta}{\partial p}$ positiv oder negativ ist, je nachdem sich $v_2 - v_3$ grösser oder kleiner als Null erweist.

Hiernach wächst mit wachsendem Druck die Schmelztemperatur an, wenn das Volumen im flüssigen Zustande grösser ist als im festen und sie nimmt mit wachsendem Druck ab, wenn umgekehrt das Volumen im flüssigen Zustande kleiner ist als im festen.

Dieser Satz und die zugehörige Gleichung ist bereits 1849 von James Thomson entdeckt worden. Für Eis, Wismuth, Eisen und andere Stoffe, die sich wie diese genannten verhalten, haben wir also Sinken der Schmelztemperatur mit wachsendem Druck zu erwarten, für die anderen Stoffe muss die Schmelztemperatur steigen. So beträgt die Schmelzwärme l des Eises auf Gramm bezogen etwa 79,25 Gramm-Calorien, da $v_2 - v_3 = -0{,}092$ ist, so haben wir hiernach, wenn wir ∂p in Atmosphären messen,

$$\partial \vartheta = -\frac{273 \times 1\,013\,217 \times 0{,}092}{79{,}25 \times 42\,200\,000} \partial p = -0{,}007\,609^0\ \partial p.$$

Die Druckzunahme um eine Atmosphäre bewirkt also eine Schmelzpunkterniedrigung des Eises um 0,007 609° C. Für 8,1 und 16,8 Atmosphären ergeben sich hiermit als Schmelzpunkterniedrigungen — 0,062° bezw. — 0,128°, während William Thomson durch unmittelbare Beobachtung erhielt — 0,059 bezw. — 0,129, Zahlen, die mit den berechneten fast genau übereinstimmen. Ferner geben Battelli's Beobachtungen folgende Zusammenstellung:

Substanz	l	$v_2 - v_3$	ϑ in °C.	$\partial\vartheta$ in °C.			
				für 8 Atm.		für 12 Atm.	
				ber.	beob.	ber.	beob.
Naphtalin . . .	35,50	+ 0,146	352,2	+ 0,286	+ 0,282	+ 0,405	+ 0,423
Nitronaphtalin	25,32	+ 0,078	329,0	+ 0,196	+ 0,180	+ 0,294	+ 0,300
Paratoluidin .	39,00	+ 0,066	311,9	+ 0,102	+ 0,100	+ 0,153	+ 0,140
Diphenylamin .	21,30	+ 0,062	324,0	+ 0,185	+ 0,180	+ 0,277	+ 0,260
Naphtylamin .	19,70	+ 0,041	316,4	+ 0,130	+ 0,105	+ 0,195	+ 0,180

Auch hier stimmen die Ergebnisse der Beobachtung und Berechnung gut überein.

Wir gehen nun genauer auf den Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Druck ein. Für Tetrachlormethan hat Amagat die Schmelzpunktsänderung bis zu 1160 Atmosphären verfolgt [1]). Die gesammte Aenderung beträgt fast 50°, nämlich es war für diese Substanz

bei . . .	1	210	620	900	1160 Atmosphären
Schmelzpunkt	— 30	— 19,5	± 0	+ 10	+ 19,5° C.

Bei Benzol ergab eine Druckerhöhung von 1 Atmosphäre auf 700 Atmosphären eine Schmelzpunkterhöhung von + 5,4° C. auf + 22° C. Die theoretische Formel ist nicht anwendbar, weil die anderen Daten nicht bekannt sind. Dass die Schmelzpunkterhöhung nicht einfach der Druckerhöhung proportional ist, zeigt sogleich das erste Beispiel, da sie von 1 bis 620 Atmosphären 30°, in dem nur wenig geringeren Intervall von 620 bis 1160 aber nur 19,5° beträgt. Daraus folgt — was an sich schon wahrscheinlich ist —, dass p, l, $v_2 - v_3$, ϑ nicht unabhängig von einander sind. Denkt man sich für ϑ und $\frac{v_2 - v_3}{l}$ Mittelwerthe eingesetzt, nimmt als solche für ϑ das arithmetische Mittel der Grenztemperaturen an und bezeichnet das Mittel von $\frac{v_2 - v_3}{Jl}$ durch $\left(\frac{v_2 - v_3}{Jl}\right)$, so wird innerhalb der obigen Intervalle für Tetrachlormethan

$$\frac{p_2 + p_1}{2} = 105,\ 415,\ 760,\ 1030 \text{ Atmosph.}$$

$$\left(\frac{v_2 - v_3}{Jl}\right) = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{(p_2 - p_1)\,\frac{\vartheta_2 + \vartheta_1}{2}} = 202,\ 180,\ 129,\ 127 \times 10^{-6}$$

Die Zahlen nehmen mit wachsendem Druck ständig ab, freilich nicht in gleichmässiger Weise. Jedenfalls ist also die Grösse $\frac{v_2 - v_3}{Jl}$ nicht unabhängig vom Druck bezw. der Temperatur, sei es, dass $v_2 - v_3$ mit wachsendem Druck, wachsender Temperatur, abnimmt, oder, dass l entsprechend zunimmt. In manchen Fällen ist eine Abnahme von l mit sinkender Temperatur festgestellt. Selbstverständlich kann auch beides stattfinden.

Indessen steht nicht fest, ob nicht die Substanz schon in Folge der Versuche selbst verschiedene Modificationen durchgemacht hat [2]),

---

[1]) Compt. rend., Bd. 105, S. 165.

[2]) Wiedem. Ann., Bd. 68 (1898), S. 474 u. 490.

was G. Tammann vermuthet, dessen Untersuchungen bald eingehend dargelegt werden sollen.

Für Naphtalin liegen Beobachtungen von Barus[1]) vor, welche sowohl die Schmelztemperatur, als die Volumendifferenz $v_2 - v_3$ betreffen. Die letztere Grösse erwies sich, soweit die Drucke reichen, als positiv. Bei 83°, entsprechend einem Druck von 80 Atmosphären, betrug die Volumenänderung $v_2 - v_3$ gegen 23 Proc., bei 100°, entsprechend einem Druck von 567 Atmosphären, war sie noch 19,8 Proc., also nahm sie zwar mit wachsendem Druck ab, jedoch ziemlich langsam, und es würde sich um enorme Drucke handeln, ehe $v_2 - v_3$ ganz gleich Null ist, bei der Verflüssigung also keine Volumenänderung eintritt (S. 234). v_2 nahm selbstverständlich mit wachsendem Drucke für sich ab, ebenso v_3; die isopiestische Curve der Flüssigkeit setzte sich stetig für den unterkühlten Zustand fort. Trat nach der Unterkühlung Gefrieren ein und wurde der Druck erniedrigt, so stieg v_3 an, bis bei normalem Druck die Substanz wieder schmolz und sich zum normalen Volumen plötzlich dehnte. Wie weit die Unterkühlung mit ansteigendem Druck gehen konnte, hing von vielen Umständen ab, selbst von der Menge der untersuchten Substanz. Die weitere Untersuchung ergab nun für die normalen Schmelztemperaturen unter verschiedenen Drucken

bei $p =$ . .	1	80	277	567	1435	Atmosphären
$t =$ . .	79,2	83	90	100	130	°C.
$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} =$ . .	—	26,0	27,7	28,3	28,7	

Die Zahlen wachsen mit wachsendem Druck, um so mehr wächst $\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ und somit auch $\frac{Jl}{v_2 - v_3}$, so dass umgekehrt $\frac{v_2 - v_3}{l}$ abnimmt. Das stimmt mit dem von Amagat für Tetrachlormethan erhaltenen Ergebniss und die Grössenordnung entspricht ebenfalls der für die genannte Substanz geltenden. Da $v_2 - v_3$, wie wir sahen, sich nur sehr wenig ändert, muss die Aenderung von $\frac{v_2 - v_3}{l}$ wesentlich der Grösse l zur Last fallen, diese Grösse muss also bei Naphtalin mit wachsender Temperatur steigen, was auch der Theorie genügen würde.

Entsprechende Versuche von Hodgkins haben Folgendes ergeben:

---

[1]) Bei G. Tammann, Wied. Ann., Bd. 66 (1898), S. 475 ff.

Substanz	Druck in Atmosphären		
	1	519	792
	Schmelztemperatur t °C.		
Walrat	51,0	60,0	80,2
Wachs	64,5	74,5	80,2
Stearin	107,0	135,2	140,5
Schwefel	72,5	73,6	79,2

Die Zahlen verlaufen, wie man sieht, sehr ungleichmässig. Man erhält:

Substanz	Mittlerer Druck in Atmosphären	
	260	655,5
	$\left(\frac{v_2 - v_3}{Jl}\right) \times 10^{-7}$	
Walrat	529	2157
Wachs	564	596
Stearin	1381	473
Schwefel	61	587

Nur Stearin verhält sich wie das vorher behandelte Tetrachlormethan und Naphtalin, die anderen Substanzen verhalten sich entgegengesetzt. Also lässt sich über die Aenderung der Grösse $\frac{v_2 - v_3}{l}$ doch nichts allgemein voraussagen.

Zu einem bemerkenswerthen Ergebniss ist Damien gelangt. Nach seinen Versuchen an Walrat, Paraffin, Wachs, Naphtalin und Naphtylamin, Nitronaphtalin, Paratoluidin, Diphenylamin soll sich die Schmelztemperatur als Function des Druckes darstellen lassen durch die Formel

$$\vartheta = \vartheta_0 + a(p - 1) + b(p - 1)^2.$$

Die Grösse b hat sich in allen Fällen als negativ erwiesen. Demnach würde ϑ mit wachsendem Druck bis zu einem Maximum ansteigen und dann wieder abnehmen. Das ist für Naphtylamin auch durch unmittelbare Beobachtung festgestellt. Folgende aus der Winkelmann'schen Encyklopädie entnommene Zusammenstellung zeigt dieses Verhalten.

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Das Maximum tritt ein bei etwa 80 Atmosphären Druck. Nach Damien's Formel wäre

$$d\vartheta = [a + 2b(p - 1)]\,dp,$$

p Atmosphären	t °C.	
	beobachtet	berechnet
1	49,75	49,75
62	50,49	50,40
81	50,54	50,45
93	50,33	50,44
143	50,01	50,01
166	49,83	49,75
173	49,65	49,63

und da b negativ ist, würden sich die genannten Stoffe oberhalb des Druckes von $1 - \frac{a}{2b}$ wie solche Substanzen verhalten, welche sich beim Schmelzen zusammenziehen. Der Grenzdruck für die genannten Stoffe wäre bei Walrat etwa 650, bei Paraffin etwa 300, bei Wachs etwa 760, bei Naphtylamin etwa 82 Atmosphären. Substanzen wie Wasser, Wismuth u. s. f. befänden sich hiernach bereits bei Atmosphärendruck oberhalb dieses Grenzdruckes. Und ferner ergäbe sich, dass $v_2 - v_3$ mit wachsendem Druck variiren muss und sogar sein Zeichen ändern kann. Das ist alles von sehr grossem Interesse und wird später noch weiter verfolgt werden. Barus[1]) hat die Richtigkeit der Beobachtungen von Damien sehr stark in Zweifel gezogen, mindestens die Anwendbarkeit seiner Formeln zur Extrapolation. Für keine der Substanzen, für welche diese Formeln Grenzdrucke festsetzen, hat er durch unmittelbare Versuche solche Grenzdrucke nachweisen können, wiewohl er in seinen Beobachtungen über diese Grenzdrucke nach Damien's Formeln weit hinausgegangen ist.

Indessen ist das wichtigste Ergebniss von Damien's Untersuchungen, dass nämlich bei einer solchen Darstellung der Schmelztemperatur als Function des Druckes das quadratische Glied negativ ist, doch bestätigt und damit das Vorhandensein eines Grenzdruckes als solchen gesichert worden. Tammann[2]) nämlich hat zunächst entsprechende Untersuchungen für Benzol, Dimethyläthylcarbinol, Trimethylcarbinol, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Benzophenon und Phosphor ausgeführt. In allen Fällen hat er die Constante b negativ gefunden. So giebt er für Dimethyläthylcarbin folgende Formel und Zusammenstellung, woselbst p den Druck in Kilogramm auf Quadratcentimeter bedeutet:

$$t = -10{,}3 + 0{,}019\,11\,p - 0{,}000\,002\,14\,p^2.$$

[1]) In einem Briefe an G. Tammann, Wiedem. Ann., Bd. 62, S. 295.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 66, S. 485 ff.

p	t		Differenz
	beobachtet	berechnet	
0	— 10,3	— 10,3	0,0
500	— 1,3	— 1,3	0,0
1000	+ 7,0	+ 6,7	— 0,3
1500	+ 14,2	+ 13,6	— 0,6
2000	+ 19,7	+ 19,4	— 0,3
2500	+ 24,8	+ 24,1	— 0,7
3000	+ 28,4	+ 28,8	+ 0,4
3500	+ 30,3	+ 30,4	+ 0,1

Der Grenzdruck läge bei 4500 kg Druck auf 1 qcm und die höchste Schmelztemperatur betrüge + 35°.

Tetrachlorkohlenstoff ist die auch von Amagat untersuchte Substanz Tetrachlormethan, in der That hat auch Tammann gefunden, dass diese bei den Versuchen spontan in verschiedenen Modificationen auftrat. Für Phosphor lautet Tammann's Formel

$$t = 43{,}9 + 0{,}0288\, p - 0{,}000\,001\, p^2.$$

Die Beobachtungen gehen von Drucken 0 kg bis 2000 kg auf 1 qcm die Schmelzpunkte variiren von 43,9° bis 97,4°, also sehr erheblich.

Später [1]) hat Tammann seine Untersuchungen auf Naphtalin, Wasser, Kohlensäure, Aethylenbromid, Blausäure, Chlorcalciumhydrat mit 6 H_2O, Methylsenföl, Paraxylol, Diäthylamin, Dimethyläthylcarbinol ausgedehnt, immer mit dem nämlichen Ergebniss der Darstellbarkeit der Schmelztemperatur durch eine Formel der obigen Art.

Hiernach, schliesst Tammann, kann kein Zweifel mehr bestehen, dass in dem der Untersuchung unterworfenen Theile der Schmelzdruckcurve $\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p^2}$ negativ ist, was ja Damien's Versuche schon ergeben hatten.

Einzelheiten theile ich nur für zwei Fälle, die der Kohlensäure und des Wassers, mit, weil dabei einiges zur Sprache kommt, was für die Beurtheilung der ganzen Erscheinung von Wichtigkeit ist.

Der Schmelzpunkt der krystallisirten Kohlensäure liegt bei $t = -56{,}7°$ C., wobei der Druck 5,1 Atmosphären beträgt. Bei höheren Drucken liegt der Schmelzpunkt höher, so haben wir, wenn der Druck in Kilogramm pro 1 qcm ausgedrückt wird:

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 68, S. 562 ff.

p	t	p	t
926	— 40,0	2792	— 7,43
965	— 37,5	3156	+ 3,20
1592	— 27,1	3487	+ 10,92
2158	— 17,64		

Bis zum Druck 2792 und der Schmelztemperatur — 7,43 steigt die Curve, welche die obigen Zahlen zusammenfasst, die Schmelzdruckcurve, ganz gleichmässig an, von da an knickt die Curve zu weit steilerem Gang gegen die p-Axe um. Der erste Theil der Curve interpolirt und fortgesetzt giebt folgende zusammengehörige Werthe:

p	t	p	t
0	— 56,8	2500	— 12,25
500	— 47,4	3000	— 4,0
1000	— 38,0	3500	+ 3,5
1500	— 28,8	4000	+ 10,5
2000	— 20,5		

Die Gleichung ist

$$t = -56{,}8 + 0{,}019\,99\,p - 0{,}000\,000\,75\,p^2.$$

Man sieht, wie diese Curve von etwa $p = 2800$ ganz anders weitergeht, als nach den oben mitgetheilten Zahlen der Fall ist. Sie erreicht 10,92 erst bei Drucken weit über 4000. Der zweite Theil der wirklichen Schmelzdruckcurve würde nach $p = 0$ hin extrapolirt $t = -85^0$ etwa ergeben statt — 56,8°, und genauer interpolirt, sicher noch viel tiefere Temperatur. Tammann betrachtet die Kohlensäure auf diesem zweiten Theil der Curve als in neuer Modification befindlich, die er Modification II nennt, sie würde sich vor der gewöhnlichen Kohlensäure durch tieferen normalen Schmelzpunkt und dadurch auszeichnen, dass dieser Schmelzpunkt viel rascher mit wachsendem Druck ansteigt als bei dieser. Die Schmelzdruckcurve dieser Kohlensäure II würde die der Kohlensäure I bei $p = 2800$ und $t = -7{,}5^0$ schneiden. Durch einen Kunstgriff gelang es Tammann, über $p = 2800$ die Kohlensäure sowohl in der Modification I als in der II zu verfolgen. Denkt man sich beide Modificationen bei gleichem Druck hinreichend unterkühlt, so gelangt man zu Temperaturen, in denen nur die Modification I besteht; steigert man die Temperatur, so tritt ein Zustand ein, in welchem die Modification I in die II überzugehen beginnt, bis zuletzt I ganz verschwunden ist. Doch findet das nicht statt unterhalb des Druckes $p = 2800$. Jedem Druck $p > 2800$

entspricht eine Temperatur, bei der die Umwandlung beginnt. Tammann spricht darum von einer Umwandlungscurve. Es ist diejenige, unterhalb deren (mit Bezug auf die Temperatur) nur Kohlensäure I auftritt, oberhalb derselben bestehen zunächst beide Modificationen neben einander, zuletzt ist nur die Modification II vorhanden. Für die Umwandlungscurve der Kohlensäure gilt die Gleichung

$$t = -7{,}5 + 0{,}0114\,(p - 2800),$$

für die Schmelzdruckcurve der Modification II oberhalb $p = 2800$ die

$$t = -7{,}5 + 0{,}0275\,(p - 2800).$$

Die beiden Schmelzdruckcurven und die Umwandlungscurve stossen im Punkte $p = 2800$, $t = -7{,}5$ zusammen. Der maximale Schmelzpunkt für Kohlensäure I mit gegen $t = +60^0$ läge bei $p = 13000 \frac{kg}{qcm}$. Bei der kritischen Temperatur der Kohlensäure wäre für I das $p = 6100$, für II das $p = 4200$ und der Umwandlungsdruck betrüge 6500 kg auf den Quadratcentimeter. Experimentell gelangt man von einer dieser Curven zu den anderen am bequemsten durch rasche Druckerniedrigung.

Eis und Wasser hat Tammann mehrmals und sehr eingehend untersucht. Er findet, dass der Verlauf der Schmelzdruckcurven auf drei Modificationen des Eises hinweist. In der ersten Arbeit [1]) scheint er Eis nur in einer Modification anzunehmen, die Schmelztemperatur des Eises soll bis in die Nähe von $p = 2000 \frac{kg}{qcm}$ und $t = -20^0$ C. ziemlich gleichmässig, wenn auch nicht genau linear verlaufen, dann aber soll sie mit ferner wachsendem Druck sehr rasch abnehmen, derartig, dass bei $p = 2200 \frac{kg}{qcm}$ schon $t = -39^0$ ist. Folgende Zusammenstellung der Beobachtungen ist sehr lehrreich.

p	t	p	t
1	0,00	2000	— 21,1
473	— 3,44	2069	— 23,8
737	— 5,71	2172	— 26,0
1116	— 9,40	2165	— 26,0
1107	— 9,54	2195	— 30,0
1643	— 15,45	2211	— 35,4
1650	— 15,45	2217	— 39,0
2003	— 21,09	2177	— 40,5

Bis -20^0 kann man als Interpolationsformel benutzen

$$p = -140{,}0\,t + 2{,}11\,t^2.$$

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 68, S. 564 ff.

Die Vergleichung mit den früher (S. 236) mitgetheilten Ergebnissen anderer Forscher giebt ganz gute Uebereinstimmung. Zwischen — 39 und — 40° C. beginnt für noch weiter fallende Temperaturen der Druck abzunehmen, dazwischen wäre also $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0$, worüber später.

Wohl wegen der scharfen Wendung der Schmelzdruckcurve bei $t = -20°$ ist Tammann in seinen weiteren Arbeiten über das Verhalten des Eises dazu gekommen, aus gleichem Grunde wie bei der Kohlensäure auch das Eis auf mehrere Modificationen zu untersuchen [1]). Er dehnte seine Beobachtungen auf Temperaturen von 0 bis — 80° und Drucke von 1 bis 3200 $\frac{kg}{qcm}$ aus, besondere Beobachtungen erstreckten sich auf Temperaturen von — 22 bis — 15° bei Drucken von 3200 bis 4000 $\frac{kg}{qcm}$ und auf Temperaturen von — 80 bis — 180° und den Druck 1 $\frac{kg}{qcm}$.

Von 0° bis gegen — 22° haben wir es mit dem gewöhnlichen Eise zu thun, Modification I. Das Ergebniss der Beobachtungen entspricht dem früher gewonnenen, die Zahlen weichen ein wenig ab. Es ist, aus den Beobachtungen interpolirt:

p $\frac{kg}{qcm}$	t °C.	$-\frac{\partial p}{\partial t}$
1	— 0,1	135
336	2,5	112
615	5,0	110
890	7,5	106
1155	10,0	100
1410	12,5	86
1625	15,0	84
1835	17,5	81
2042	20,0	75
2200	— 22,1	

Die Zahlen für $\frac{\partial p}{\partial t}$ nehmen mit wachsendem Druck ab, doch verlaufen sie nicht sehr regelmässig. Die Schmelzdruckcurve krümmt sich zur Druckaxe hin und hat etwas oberhalb — 2,5° einen Wendepunkt.

Die beiden anderen Modificationen des Eises verhalten sich anders. Um auf deren Schmelzdruckcurven zu gelangen, „bedarf es eines kleinen Kunstgriffs. Steigert man zwischen — 16° und — 22° den Druck über

[1]) Ann. d. Physik. Vierte Folge. Bd. 2 (1900), S. 1 ff.

den Schmelzdruck einer der neuen Eisarten, so tritt ihre spontane Bildung, was ja so häufig stattfindet, nicht sobald ein. Im Laufe einer halben Stunde bildet sich bei -21^0 unter 3000 bis $3500 \frac{kg}{qcm}$ in 40 ccm kein Stern jener Eisarten, das Wasser bleibt flüssig (was den früheren Beobachtungen entsprechen würde). Um auf die Schmelzcurven der Eisarten II und III zu gelangen, muss man die Temperatur des gewöhnlichen Eises unter -22^0 erniedrigen und den Druck auf mindestens $2400 \frac{kg}{qcm}$ steigern. Erniedrigt man die Temperatur auf -30 bis -60^0, so erhält man das Eis III, bei -80^0 das Eis II. Verkleinert man nun das Volumen bis zur vollständigen Umwandlung des Eises I, so gelangt man bei Erwärmung, wobei der Druck am besten auf $2500 \frac{kg}{qcm}$ oder höher zu halten ist, auf eine der Schmelzcurven, je nachdem, welche der Eisarten man hatte entstehen lassen".

Für die Schmelzdruckcurve des Eises III giebt Tammann die Formel

$$t = -22^0 + 0{,}004\,38\,(p - 2200) - 77 \times 10^{-8}\,(p - 2200)^2.$$

Der maximale Schmelzpunkt des Eises III wäre $-15{,}8^0$, der Grenzdruck $5040 \frac{kg}{qcm}$. Die Schmelzdruckcurve des Eises III schneidet die des Eises I im Punkte $t = -22^0$, $p = 2200 \frac{kg}{qcm}$. Die Umwandlungscurve des Eises I in Eis III liegt ganz zwischen den Drucken $p = 2200$ und $p = 2255$, von -22^0 ($p = 2200$) einerseits und -80^0 ($p = 2210$) andererseits senkt sie sich nach $p = 2255$ hin und erreicht den tiefsten Punkt etwa bei -47^0. In ihrem Treffpunkt mit der Schmelzdruckcurve des Eises I beginnt die Schmelzdruckcurve des Eises III.

Was das Eis II anbetrifft, so beginnt die Umwandlungscurve dieser Modification aus Eis I fast an derselben Stelle wie die des Eises III aus Eis I, jedoch bei etwas niedrigerem Druck. Die Curve verläuft bis $t = -37^0$ und $p = 2240$ etwa mit geringer Senkung — bis zu $p = 2250$ — unterhalb (nach Seite der höheren Drucke) der Umwandlungscurve für III aus I. Dann schneidet sie diese Umwandlungscurve und steigt in einigen Wellen fast geradlinig an bis zum Punkte $t = -80^0$, $p = 1885$. Bei $t = -37^0$ und $p = 2240$ etwa können hiernach alle drei Modificationen des Eises bestehen, bei $t = -22^0$ und $p = 2200$ sogar diese drei Modificationen und ausserdem noch Wasser, also vier Phasen einer einzigen Substanz.

Die Betrachtung der Umwandlungscurven und ihrer Treffpunkte mit den Schmelzdrucklinien giebt Herrn Tammann Veranlassung zu

folgender Auseinandersetzung, welche die latenten Wärmen und die Volumenänderungen beim Uebergange der verschiedenen Modificationen in einander betreffen. Es gehe Eis I in Eis III, dieses in Wasser und Wasser in Eis I über — was bei dem Treffpunkt der Umwandlungscurve von Eis III aus I mit den Schmelzdruckcurven von Eis I und Eis III stattfinden kann —, so haben wir einen Kreisvorgang vor uns, bei dem nichts weiter geschieht. Die Summen aller Volumenänderungen und die aller Umwandlungswärmen müssen also Null sein. Die Volumenänderung aus Eis I in Eis III sei $\Delta v_{1,3}$, die aus Eis III in Wasser $\Delta v_{3,0}$, die aus Wasser in Eis I sei $\Delta v_{0,1}$. Entsprechend seien die Umwandlungswärmen $L_{1,3}$, $L_{3,0}$, $L_{0,1}$, so ist

$$\Delta v_{1,3} + \Delta v_{3,0} + \Delta v_{0,1} = 0,$$
$$L_{1,3} + L_{3,0} + L_{0,1} = 0.$$

Für die L gelten alle Gleichungen der nämlichen Art wie für die Schmelzwärmen, also

$$\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{1,3} = \frac{\Delta v_{1,3}}{J L_{1,3}},$$
$$\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{3,0} = \frac{\Delta v_{3,0}}{J L_{3,0}},$$
$$\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{0,1} = \frac{\Delta v_{0,1}}{J L_{0,1}}.$$

An dem betreffenden Punkte $\vartheta = 273 - 22 = 251$ und $p = 2200$ ist nun nach Tammann

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{1,3} = -0{,}4, \quad \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{3,0} = 0{,}004\,24, \quad \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{0,1} = -0{,}011\,5$$

und $\Delta v_{1,3} = -0{,}19$ ccm. Damit ergiebt sich aus den obigen Gleichungen

$$L_{1,3} = 3, \qquad L_{3,0} = 70, \qquad L_{0,1} = -73,$$
$$\Delta v_{3,0} = 0{,}05 \text{ ccm}, \qquad \Delta v_{0,1} = 0{,}14 \text{ ccm}.$$

$\Delta v_{0,1}$ ist grösser, $L_{0,1}$ kleiner als bei normalen Verhältnissen ($t = 0°$, $p = 1$), im Ganzen ist aber die Uebereinstimmung mit den sonstigen Ermittelungen für diese Grössen gut. Fast dieselben Zahlen erhält man für den Treffpunkt der Uebergangscurve von Eis II aus Eis I mit den Schmelzdruckcurven dieser beiden Eismodificationen, der, wie schon bemerkt, in unmittelbarer Nähe des erstgenannten Treffpunktes liegt.

Die obigen Zahlen lehren noch Folgendes. Der Uebergang von Eis I in Eis III ist mit einer Volumenverringerung verbunden und mit einem Wärmeverbrauch; ebenfalls Wärmeverbrauch bedingt der Uebergang von Eis III in Wasser, es tritt aber Volumenvermehrung ein. Der Wärmeverbrauch zum Schmelzen von Eis III ist kleiner als der

zum Schmelzen von Eis I unter gleichen Verhältnissen. Die Zahlen können selbstverständlich nur approximativ sein.

Die Grösse $\Delta v_{0,1}$, die Volumenvergrösserung beim Uebergange von Wasser in gewöhnliches Eis, ist bei $t = -22^0$ und $p = 2200$ anscheinend grösser als unter normalen Verhältnissen. Das ist eigentlich gegen die Erwartung.

Unter der Annahme, dass $\Delta v_{1,3} = \Delta v_{1,2} = -0{,}19$ ccm ist, berechnet Herr Tammann folgende Tabellen für die Umwandlungscurven von Eis I in Eis II bezw. in Eis III [1]).

Eis I in Eis II.

t in °C.	p in $\frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$	$\frac{\partial \vartheta}{\partial p}$	$L_{1,2}$
— 24	2230		
		— 0,4	+ 3
32	2252		
		$\mp \infty$	0
36	2252		
		+ 0,14	— 8
40	2223		
		+ 0,10	— 10
50	2125		
		+ 0,14	— 7
60	2055		
		+ 0,18	— 5
70	2000		
		+ 0,05	— 17
— 80	1800		

Eis I in Eis III.

t in °C.	p in $\frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$	$\frac{\partial \vartheta}{\partial p}$	$L_{1,3}$
— 22	2200		
		— 0,3	+ 4
30	2225		
		— 0,5	+ 2
40	2245		
		$\mp \infty$	0
46	2245		
		+ 0,8	— 1
50	2240		
		+ 0,7	— 1,4
60	2236		
		+ 0,6	— 1,6
— 70	2220		

Die Tabellen zeigen, dass zu gewissen Drucken zwei Umwandlungstemperaturen gehören, so für Eis I in Eis III unter $p = 2230$, die Temperaturen -32^0 und -63^0, die um 31^0 von einander verschieden sind. Ferner erhellt, dass die Umwandlung der Eismodificationen in einander bis zu gewissen Drucken bezw. Temperaturen unter

[1]) Die Zahlen sind schon richtig gestellt. Leider sind die schönen Arbeiten, über die hier referirt wird, mit vielen Druckfehlern behaftet, die ein Fernstehender nicht immer corrigiren kann.

Wärmeverbrauch, darauf jedoch unter Wärmeentwickelung stattfindet, bei gewissen Drucken geschieht die Verwandlung ohne thermischen Effect, also adiabatisch, so bei Eis I in Eis II unter dem Druck 2252 zwischen -32^0 und -34^0, ähnlich bei Eis I in Eis III unter dem Druck 2245 zwischen -40^0 und -46^0.

Die Volumenänderung bei dem Uebergange fest-flüssig unter verschiedenen Drucken hat Herr Tammann[1]) für Benzol, Naphtalin, Phosphor und Dimethylcarbinol ermittelt. Demnach nimmt die Grösse $v_2 - v_3$ mit wachsendem Druck bei diesen Substanzen ständig ab. Zur Darstellung von $v_2 - v_3$ als Function der Schmelztemperatur genügt immer eine lineare Formel. So ist in Cubikcentimeter für 1 g Substanz bei

Benzol . . . $v_2 - v_3 = 0{,}1307 - 0{,}001\,080\ (t - 5{,}43^0)$,
Naphtalin . . $v_2 - v_3 = 0{,}1458 - 0{,}000\,688\ (t - 80{,}1^0)$,
Phosphor . . $v_2 - v_3 = 0{,}0191 - 0{,}000\,077\ (t - 43{,}9^0)$.

Doch soll die Formel für Benzol nicht über 60^0 hinaus gelten, die Volumenabnahme ist von dieser Temperatur ab viel geringer. Die entsprechenden Formeln für die Schmelzdruckcurven sind (etwas abweichend von den früheren Angaben) bei

Benzol . . $t = 5{,}43 + 0{,}028\,3\ p - 0{,}000\,00198\ p^2$,
Naphtalin . $t = 79{,}80 + 0{,}035\,1\ p - 0{,}000\,001\,11\ p^2$,
Phosphor . $t = 43{,}93 + 0{,}027\,5\ p - 0{,}000\,000\,50\ p^2$.

Die Volumenänderungen können dem obigen zufolge Null werden. So für Benzol bei $t = 126^0$, für Naphtalin bei $t = 292^0$, für Phosphor ebenfalls bei $t = 292^0$.

Schwefel ist vom gleichen Forscher auf die Verwandlung der asymmetrischen Modification in die monosymmetrische untersucht. Die Umwandlungscurve hat die Gleichung

$$t = 95{,}4 + 0{,}037\,25\ p + 0{,}000\,002\,13\ p^2.$$

Die Volumenänderung soll vom Druck (also auch der Umwandlungstemperatur) unabhängig immer 0,013 95 ccm für 1 g Substanz betragen. Mit diesen Angaben berechnet sich für $p = 1$ die Umwandlungswärme $L = 2{,}678$ Grammcalorien. Herr Th. Reicher ermittelte $v_2 - v_3 = 0{,}0126$ und $L = 2{,}52$ Grammcalorien. Auf die weiteren theoretischen Auseinandersetzungen Tammann's komme ich bald zu sprechen.

Wenn man bei den Elementen die Ausdehnung der Atomvolumina bei der Schmelztemperatur mit dieser absoluten Schmelztemperatur multiplicirt, so sollen nach Herrn Wiebe[2]) die Producte zu den ent-

[1]) Ann. d. Physik. Vierte Folge, Bd. 3, S. 161.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 1761.

sprechenden Producten im Gaszustande in ganzzahligen Verhältnissen stehen. Folgende Tabelle bringt das zur Darstellung.

Element	$\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$	ϑ	$\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$
S	0,003 015	389	1,171 63 = 0,003 905 × 300
Se	1 872	492	921 02 3 607 × 250
Te	1 029	764	786 16 3 931 × 200
Zn	795	687	546 16 3 641 × 150
Cd	1 188	590	700 92 3 505 × 200
As	222	775	172 05 3 721 × 50
Sb	630	705	444 15 3 701 × 120
Bi	834	539	465 70 3 725 × 125
In	1 911	451	861 86 3 834 × 230
Tl	1 557	565	879 71 3 665 × 240
Pb	1 530	609	931 77 3 728 × 250
Fe	255	1875	478 13 3 825 × 125
Co	255	1775	452 63 3 721 × 125
Ni	0,000 255	1725	0,439 88 = 0,003 520 × 125

Herr Wiebe hat zum Verständniss dieser und einer früher aufgestellten Regel für die entsprechenden Verhältnisse beim Sieden der Substanzen das Gesetz angenommen,

dass beim Siedepunkt sowohl wie beim Schmelzpunkt alle Körper gleiche Cohäsion haben.

Annähernd wird das ja wohl auch der Fall sein.

Multiplicirt man ferner die Schmelztemperatur ϑ mit der specifischen Wärme, so giebt $c\vartheta$ den ganzen Wärmeinhalt der Substanz bei der Schmelztemperatur. Dieser Wärmeinhalt soll nach Wiebe[1]) für Elemente derselben Gruppe in den meisten Fällen in nahezu einfachen Zahlenverhältnissen stehen. So ist

in der Gruppe:	Li	Na	K	Cu	Ag	Au
$c\vartheta$: . . .	8 × 54	2 × 55	1 × 56	9 × 14	5 × 14	3 × 14.

In den ersten drei Elementen stehen die Zahlen für $c\vartheta$ im Verhältniss von 8 : 2 : 1, in den letzten drei in dem 9 : 5 : 3. Da übrigens $14 = \frac{56}{4}$ ist, so stehen alle Zahlen zu einander in dem Verhältniss 32 : 8 : 4 : 9 : 5 : 3. Hier herrscht also in der That grosse Regelmässigkeit. Bei den anderen Gruppen tritt die Regelmässigkeit nicht so hervor. So ist:

in der Gruppe:	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt
$c\vartheta$: . . .	5 × 43	3 × 42	2 × 43	5 × 38	3 × 44	2 × 36	5 × 37	3 × 35	2 × 33.

Der zweite Factor ist durchschnittlich 43 oder 36.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1258.

Endlich soll nach Wiebe die Gesammtwärme der festen Elemente bei der Schmelztemperatur im umgekehrten Verhältniss zu der wahren Atomausdehnung stehen. Die folgende Tabelle enthält die betreffenden Angaben.

Element	$c\,\vartheta$	$\frac{1}{v_1}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$	$\frac{v_0}{\frac{\partial v_0}{\partial \vartheta}}$	$\frac{v_0}{\frac{\partial v_0}{\partial \vartheta}\,c\,\vartheta}$
Cu	126	0,000 050 94	310	2,5
Ag	70	58 05	160	2,3
Au	43	43 53	117	2,7
Mg	256	82 86	503	2,0
Zn	66	87 15	177	2,7
Cd	33	93 06	96	2,9
Al	241	70 08	525	2,2
In	26	137 82	64	2,5
Tl	19	94 05	52	2,8
Sn	29	68 07	124	(4,3)
Pb	19	88 44	55	2,9
As	63	18 06	739	(11,7)
Sb	36	34 74	236	(6,6)
Bi	17	41 22	115	(6,8)
S	69	202 44	154	2,3
Se	37,5	113 76	113	3,0
Pe	36	51 96	150	(4,2)
J	21	235 00	34	(1,6)
Fe	214	36 24	494	2,3
Co	190	37 32	457	2,4
Ni	186	38 58	442	2,4
Ru	127	29 73	324	2,6
Rh	132	25 74	373	2,8
Pd	105	35 67	263	2,5
Os	86	20 37	247	2,9
Ir	72,5	21 24	239	(3,3)
Pt	66,5	27 21	186	2,8
C	1494	23 88	3490	2,3
Si	450	23 40	1526	2,8

Abgesehen von den eingeklammerten Zahlen liegen alle anderen Zahlen innerhalb des Intervalls 2,0 und 3,0 und geben im Durchschnitt 2,6, und es kommen vor

Abweichungen von	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0	
	1	0	2	6	6	5	1	Mal.

Die Abweichungen vom Mittelwerthe betragen also wesentlich nur 0,0 bis 0,3.

Dass es sich nur um Annäherungsgesetze handeln kann, folgt schon daraus, dass sowohl für die specifische Wärme, wie für die Ausdehnung Zahlen angenommen sind, welche nur Mittelwerthe innerhalb gewisser vom absoluten Nullpunkt und oft auch von der Schmelztemperatur weit entfernten Temperaturintervallen gelten, und dass ja die Schmelztemperatur so stark variabel ist.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Schmelzwärme l über. Sie ist, wie bemerkt, unter allen Umständen positiv, kann jedoch mit Temperatur und Druck variiren. Für die Abhängigkeit von der Temperatur hat Pettersson eine wichtige Beziehung abgeleitet [1]). Eine Flüssigkeit erstarre bei der Temperatur ϑ, so wird die Schmelzwärme l gewonnen. Der feste Körper werde dann bis zur Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ abgekühlt, die weiter entstehende Wärme ist alsdann $c_3 d\vartheta$, falls c_3 die specifische Wärme des festen Körpers bedeutet. Die gleiche Substanz werde als Flüssigkeit von der Temperatur ϑ zur Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ unterkühlt und bleibe Flüssigkeit, alsdann wird die Wärme $c_2 d\vartheta$ frei, woselbst c_2 die specifische Wärme im flüssigen Zustande der Substanz bedeutet. Nun gehe die Flüssigkeit bei der Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ in den festen Körper über, ohne dass dabei Erwärmung bis zur Temperatur ϑ stattfindet. Dann wird die Schmelzwärme l' frei, da wir aber in beiden Fällen zuletzt feste Substanz von der Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ haben, so muss sein

$$l + c_3 d\vartheta = l' + c_2 d\vartheta,$$

also

$$8) \qquad \frac{\partial l}{\partial \vartheta} = c_2 - c_3.$$

Das ist die Pettersson'sche Beziehung. Erfahrungsgemäss ist stets $c_2 > c_3$, somit wächst die Schmelzwärme mit wachsender Temperatur und fällt mit fallender. Pettersson giebt folgende von ihm ermittelte Zahlen für die Schmelzwärme von Wasser und Phosphor:

Wasser		Phosphor	
t	l	t	l
— 2,8	77,85	+ 27,8	4,74
— 4,995	76,75	+ 28,3	4,69
— 6,5	76,00	+ 30,1	4,74
		+ 35,4	4,97
		+ 35,9	4,86
		+ 38,0	5,08
		+ 40,5	4,97

[1]) Journ. f. p. Chem. (2), Bd. 24, S. 151.

Für Phosphor kann l auch aus den Daten Tammann's für die Schmelzdruckcurve und die Volumenänderung auf dieser Curve berechnet werden (S. 252). Demnach erhält Tammann:

t °C.	l
50	4,94
70	5,28
90	5,26
100	5,19

Die Zahlen schliessen sich an die obigen recht gut an.

Da nach Regnault die Schmelzwärme des Wassers bei der Temperatur 0° gleich 79,01 beträgt, so nimmt sie von — 6,5° C. bis 0° um drei Calorien zu und es ist annähernd $\frac{\partial l}{\partial \vartheta} = 0{,}50$, was übrigens dem erfahrungsmässigen Werthe von $c_2 - c_3$ entspricht, da die specifische Wärme des Eises bei 0° etwa 0,5 beträgt und die des Wassers 1,0 ist. Bei Phosphor ist die Zunahme von l mit wachsender Temperatur nicht so ausgesprochen, immerhin aber mindestens angedeutet.

So lange $c_2 - c_3$ positiv ist, nimmt l mit abnehmender Temperatur stetig ab. Bleibt dieses Verhältniss ständig erhalten, so würde hiernach l auch gleich Null werden können. Das würde dem Obigen zufolge für Wasser, wenn wir von den Verhältnissen bei 0° extrapolirend auf die bei tieferen Temperaturen schliessen dürfen, bei — 160° etwa eintreten. Damit stimmen freilich Tammann's Beobachtungen nicht überein, ohne dass gegenwärtig Entscheidung getroffen werden kann.

Sieht man $c_2 - c_3$ als von der Temperatur unabhängig an, so giebt die Integration der Formel 8)

$$9_1) \qquad l = (c_2 - c_3)\,\vartheta + l_0$$

und für Wasser dem Obigen zufolge

$$9_2) \qquad l = (160 + t)\,(c_2 - c_3).$$

Diese Formel hat Person geglaubt für alle festen Substanzen annehmen zu dürfen, wonach also alle festen Substanzen bei einer und derselben Temperatur, — 160° etwa, ohne Wärmegewinn oder Wärmeverlust, schmelzen würden. Sie stimmt ganz gut für Wasser, Phosphor, Schwefel, Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Eine grössere Bedeutung kann ihr nicht wohl zukommen, weil $c_2 - c_3$ nicht von der Temperatur unabhängig ist.

Für den Uebergang aus dem gasförmigen Zustande in den flüssigen war die durch die Gleichung $r = 0$ bestimmte Temperatur die Grenztemperatur, bei welcher ein Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas nicht bestand, es war die kritische Temperatur für diese beiden Zu-

stände. Kann für feste Substanzen in der That $l = 0$ werden, so giebt es auch für den festen und flüssigen Zustand in diesem Sinne eine kritische Temperatur, bei der Flüssigkeiten und feste Körper gleich sein könnten. Da bei Wasser einer Erniedrigung der Schmelztemperatur um 0,0076° eine Druckerhöhung von einer Atmosphäre entspricht, so müsste der Druck für eine Schmelztemperatur von — 160° sein gleich etwa 20 000 Atmosphären. Bei solchem Druck und der Temperatur — 160° wären flüssiges Wasser und Eis nicht mehr von einander verschieden. Ob aber bei dieser Temperatur Flüssigkeit und fester Körper wirklich gleich sind, steht noch dahin, da die Gleichung 6) auch dadurch erfüllt sein kann, dass $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0$ ist, für $l = 0$. Darauf komme ich bald zurück.

Formel 8) ist nicht vollständig, wie auch ihre Ableitung erkennen lässt, da von den äusseren Arbeiten abgesehen ist. Eine strenge Formel erhält man nach Planck in folgender Weise [1]).

Man differenzirt die Gleichung 3) nach ϑ, indem man auch v als mit ϑ variabel ansieht. Alsdann ist

$$10_1)\quad \frac{1}{\vartheta}\frac{dl}{d\vartheta} - \frac{l}{\vartheta^2} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial \vartheta}\right)_{v_2} - \left(\frac{\partial S_3}{\partial \vartheta}\right)_{v_3} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial v_2}\right)_{\vartheta}\frac{dv_2}{d\vartheta} - \left(\frac{\partial S_3}{\partial v_3}\right)_{\vartheta}\frac{dv_3}{d\vartheta},$$

also nach den Gleichungen unter E) auf Seite 77 des ersten Bandes, indem alle Grössen für die Flüssigkeit mit dem Index 2, alle für den festen Körper mit dem 3 bezeichnet werden,

$$\frac{dl}{d\vartheta} - \frac{l}{\vartheta} = (c_v)_2 - (c_v)_3 + (c_\vartheta)_2\frac{dv_2}{\partial\vartheta} - (c_\vartheta)_3\frac{dv_3}{\partial\vartheta}.$$

Hierin ist noch zu setzen

$$\frac{dv_2}{\partial\vartheta} = \left(\frac{\partial v_2}{\partial\vartheta}\right)_p + \left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)\frac{dp}{d\vartheta}, \qquad \frac{dv_3}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial v_3}{\partial\vartheta}\right)_p + \left(\frac{\partial v_3}{\partial p}\right)\frac{dp}{d\vartheta},$$

also wird unter Benutzung der Gleichung 32) auf Seite 82 des ersten Bandes

$$\frac{dl}{d\vartheta} - \frac{l}{\vartheta} = (c_p)_2 - (c_p)_3 + \left[(c_\vartheta)_2\frac{\partial v_2}{\partial p} - (c_\vartheta)_3\frac{\partial v_3}{\partial p}\right]\frac{dp}{d\vartheta}$$

und wegen der Gleichung 6) für l selbst

$$10_2)\quad \frac{dl}{d\vartheta} = \frac{l}{\vartheta} + (c_p)_2 - (c_p)_3 + \frac{Jl}{(v_2 - v_3)\vartheta}\left[(c_\vartheta)_2\frac{\partial v_2}{\partial p} - (c_\vartheta)_3\frac{\partial v_3}{\partial p}\right],$$

endlich wegen Gleichung 58) auf Seite 86 und Gleichung 27) auf Seite 80 des ersten Bandes

$$10_3)\quad \frac{dl}{d\vartheta} = \frac{l}{\vartheta} + (c_p)_2 - (c_p)_3 - \frac{l}{(v_2 - v_3)}\left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial\vartheta}\right)_p - \left(\frac{\partial v_3}{\partial\vartheta}\right)_p\right].$$

[1]) Thermodynamik, S. 180.

Diese vollständige Gleichung ist nicht unwesentlich von der Pettersson'schen verschieden. Setzt man $(c_p)_2 = 1$, $(c_p)_3 = 0{,}505$, $l = 80$, $\vartheta = 273$, $v_2 = 1$, $v_3 = 1{,}09$, $\left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p = -0{,}000\,06$, $\left(\frac{\partial v_3}{\partial \vartheta}\right)_p = +0{,}000\,11$, so berechnet Planck für Wasser

$$\frac{dl}{d\vartheta} = 0{,}64.$$

Demnach wäre die kritische Temperatur zwischen Eis und Wasser — 125° C., wiederum, falls Eis und Wasser unterhalb 0° C. sich ebenso verhalten wie bei 0°, und es betrüge der kritische Druck gegen 17 000 Atmosphären. Bei dieser kritischen Temperatur wäre $v_2 = v_3$, $S_2 = S_3$ u. s. f., wie bei der zwischen Gasen und Flüssigkeiten. Indessen ist wegen der noch erforderlichen Extrapolationen viel Werth auf diese Ermittelung einer weiteren kritischen Temperatur nicht zu legen.

Aus der Gleichung 8), die nun genauer geschrieben werden muss

$$10) \qquad \left(\frac{\partial l}{\partial \vartheta}\right)_p = (c_p)_2 - (c_p)_3,$$

folgte, dass bei constantem Druck die Schmelzwärme mit steigender Temperatur wachsen muss. Die entsprechende Gleichung

$$11) \qquad \frac{J}{\vartheta}\left(\frac{\partial l}{\partial p}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_\vartheta - \left(\frac{\partial v_3}{\partial p}\right)_\vartheta$$

lehrt, weil stets

$$12) \qquad \left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_\vartheta > \left(\frac{\partial v_3}{\partial p}\right)_\vartheta$$

ist, dass für constante Temperatur die Schmelzwärme auch mit steigendem Druck wachsen muss.

> So lange also die Schmelztemperatur mit steigendem Druck anwächst, muss überhaupt die Schmelzwärme gleichfalls steigen.

In Betracht kommende Regelmässigkeiten für die Schmelzwärme scheinen nicht ermittelt; nicht einmal für die molekulare Schmelzwärme sind solche festgestellt.

Wir kehren nun wieder zurück zu den Schmelzdruckcurven und den sehr interessanten Untersuchungen des Herrn G. Tammann über den uns beschäftigenden Gegenstand [1]).

Wir sahen vorhin, dass auch bei solchen Stoffen, für welche unter normalen Verhältnissen steigender Druck zunächst eine Schmelzpunkterhöhung bewirkt, diese Erhöhung doch mehr und mehr abnimmt,

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 21, S. 17; Wiedem. Ann., dritte Folge, Bd. 62, S. 280; Bd. 66, S. 473; vierte Folge, Bd. 2, S. 1 u. 424; Bd. 3, S. 161.

dann, wenn der Druck eine gewisse Stärke erreicht hat, auf Null sinkt und bei noch weiterer Druckzunahme in eine Erniedrigung übergeht. Daraus schlossen wir, dass $v_2 - v_3$ erst positiv und hinter einem gewissen Grenzdruck negativ sein wird. Im Grenzdruck ist $v_2 = v_3$, da jedoch gleichwohl dabei l nicht gleich Null zu sein braucht und thatsächlich auch nicht ist — vergl. das Beispiel des Naphtylamins auf S. 236 —, so muss an dieser Stelle $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \infty$ sein. Aus alledem ergiebt sich: die Schmelzdruckcurve $l = (v_2 - v_3) \frac{\vartheta}{J} \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ dargestellt in einem Coordinatensystem mit Temperatur und Druck als Variabeln muss zunächst für wachsende Drucke von der Druckaxe in die Höhe steigen; bei einem gewissen Druck, dem oben bezeichneten Grenzdruck, hat sie ihre grösste Höhe erreicht und ist dort parallel der Druckaxe, von da ab muss sie zur Druckaxe herabgehen. Bei einer bestimmten Temperatur, der kritischen für den Zustand fest-flüssig, wird die Curve aufhören, der ihr entsprechende Druck ist der zugehörige kritische Druck und die Curve steigt, falls $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0$ angesetzt wird, in gerader Linie senkrecht zur Druckaxe herab.

Das ergiebt sich alles aus dem früher schon Vorgetragenen und „soweit war früher die Schmelzdruckcurve verfolgt worden". Herr Tammann denkt sich nun die Curve über den kritischen Punkt hinaus fortgesetzt. $v_2 - v_3$ ist immer noch negativ, l geht durch Null in einen negativen Werth über, also wird $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ positiv. Gehen wir nun zu noch tieferen Temperaturen als die kritische Temperatur, so muss p abnehmen, die Curve wendet sich also jetzt wieder zur Temperaturaxe. Indem aber der Druck abnimmt, kann er wieder einen Werth erreichen, unter dem abermals $v_2 - v_3$ einen Zeichenwechsel erfährt, also positiv wird, da aber l noch negative Werthe hat, wird $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ negativ und die Schmelztemperaturen müssen ansteigen mit weiter fallendem Druck, bis die Curve bei $p = 0$ die Temperaturaxe erreicht, von der sie früher bei höheren Temperaturen ausgegangen ist. Die Curve könnte nun noch für negative Drucke hinter der Temperaturaxe fortgesetzt werden, sie bildet dann ein einfaches Oval, sonst würde das von der Temperaturaxe abgeschnittene Stück fehlen. Die vollständige Curve hat also mindestens zwei Punkte, in welchen $v_2 - v_3 = 0$, ferner zwei kritische Punkte, in denen $l = 0$ ist und zwei Punkte, wofür $\frac{\partial \vartheta}{\partial p} = 0$ ist. Die beiden letztgenannten Punkte fallen mit den beiden erstgenannten zusammen.

Hieraus ergiebt sich, dass im Allgemeinen zu jedem

Druck zwei Schmelztemperaturen gehören, ebenso wie zu jeder Schmelztemperatur im Allgemeinen zwei Drucke.

Ferner ergiebt sich:

Flüssigkeiten, welche oberhalb der kritischen Temperatur unterkühlt sind, erwärmen sich beim Erstarren; sind sie unterhalb der kritischen Temperatur unterkühlt, so kühlen sie sich ab beim Erstarren.

Ist ein Stoff in mehreren Modificationen bekannt, so werden auch die Schmelzdruckcurven verschieden sein. Schneiden sich diese Schmelzdruckcurven, so besteht bei den Temperaturen und Drucken der Durchschnittspunkte Gleichgewicht zwischen den Modificationen und Flüssigkeiten.

Der beispielsweise dem normalen Schmelzpunkte entsprechende zweite Schmelzpunkt wird nach Herrn G. Tammann 200 bis 400° unterhalb dieses normalen Schmelzpunktes liegen. Bei amorphem rothem Selen soll ein zweiter Schmelzpunkt in der That von O. Lehmann festgestellt sein. Diese Substanz wird bei 50° weich, bei 90° beginnen in der rothen Flüssigkeit sich die Krystalle der grauen Modification zu zeigen, diese vermehren sich mehr und mehr mit wachsender Temperatur, schliesslich, bei 217°, schmilzt die ganze Masse zu einer dunkeln Flüssigkeit. Kühlt man ab, so geht die ganze Erscheinung rückwärts vor sich, es erscheinen die grauen Krystalle, sie vermehren sich, sie schwinden, indem zugleich die rothe Flüssigkeit mehr und mehr zunimmt, dann erstarrt diese und zuletzt hat man wieder das rothe Selen. Hier sind also wirklich zwei Schmelzpunkte vorhanden, indem zwei Mal Verflüssigung eintritt, ein Mal zur Verflüssigung der rothen, dann zu der der grauen Modification und beide sind durch den krystallinischen Zwischenzustand der grauen Modification bei Erhaltung eines Theils der flüssigen rothen Modification verbunden. Eine zweite Beobachtung rührt von R. Pictet her, an Chloroform, diese Substanz erstarrt erst bei — 68,5° und schmilzt wieder bei — 81°.

Ob diese Thatsache beweiskräftig für die Existenz eines zweiten Schmelzpunktes ist, bezweifelt Tammann selbst. Der erste Fall betrifft sicher zwei Modificationen, im zweiten Falle nachzuweisen, dass es sich nicht auch um Modificationen handelt, ist nicht gelungen.

Wir sahen früher, dass nach den Versuchen von Barus und Tammann bei Naphtalin $v_2 - v_3$ auf isothermischem Wege mit steigendem Druck abnimmt. Das gilt nach den weiteren Versuchen Tammann's (S. 248) allgemein, bis diese Grösse durch Null geht und negativ wird. Also ist

$$\left(\frac{\partial (v_2 - v_3)}{\partial p}\right)_\vartheta < 0.$$

Allgemein haben wir jedoch

$$d(v_2 - v_3) = \left(\frac{\partial (v_2 - v_3)}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial (v_2 - v_3)}{\partial p}\right)_\vartheta dp.$$

Diese Gröse ist ebenfalls negativ, wenn

$$13) \qquad \frac{d\vartheta}{dp} < -\frac{\left(\frac{\partial (v_2 - v_3)}{\partial p}\right)_\vartheta}{\left(\frac{\partial (v_2 - v_3)}{\partial \vartheta}\right)_p}$$

ist. Absolut genommen ist nun erfahrungsmässig $\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}$ etwa gleich $10\frac{\partial v_2}{\partial p}$ und entsprechend verhält es sich mit $\frac{\partial v_3}{\partial \vartheta}$, also sollte $\frac{d\vartheta}{dp} < \frac{1}{10}$ sein, und das trifft zu, da meist $\frac{\partial \vartheta}{\partial p}$ nicht viel mehr als 0,03 Procent ist. Längs der Schmelzdruckcurve, so schliesst hiernach Tammann, nimmt $v_2 - v_3$ ebenfalls mit steigendem Druck und wachsender Temperatur ab. Dagegen nimmt die Schmelzwärme, wie wir gesehen haben, gleichzeitig zu. Ist nun beim Grenzdruck $v_2 - v_3$ durch Null gegangen, so hat die Schmelztemperatur den Maximalwerth erreicht, die Schmelzwärme nimmt ab. Mit $l = 0$ ist die kritische Temperatur erreicht, die Gleichung 6) ist erfüllt, wenn entweder wieder $v_2 - v_3 = 0$ ist, oder wenn $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0$ ist. Das erstere würde bedingen, dass diese Temperatur eine wirkliche kritische Temperatur wäre. Das sieht Tammann nach dem Obigen jedoch als ausgeschlossen an. Demnach soll es also, wenigstens für krystallinische Substanzen, eine kritische Temperatur, der kritischen für den Zustand flüssig-gasförmig entsprechend, nicht geben, wiewohl eine Temperatur, für welche die Schmelzwärme verschwindet, vorhanden sein mag. An sich wird man diese Behauptung gern anerkennen, da bei krystallinischen Stoffen es nicht recht klar und vorstellbar ist, wie die Eigenschaften des flüssigen Zustandes mit denen des festen gleich werden sollen, trotz der Angaben von O. Lehmann, wonach „flüssige Krystalle“ thatsächlich vorhanden sein sollen. Aber für bewiesen kann man die obige Behauptung nicht ansehen. Meines Dafürhaltens lässt sich eine solche Behauptung gar nicht beweisen, ohne Zuhülfenahme von Hypothesen über die krystallinische Structur überhaupt. Auch scheinen Beobachtungen von Heydweiller an Menthol, die Tammann freilich anders deutet [1]), jener Behauptung zu widersprechen. Menthol auf 10^0 unterkühlt, krystallisirt von selbst. „Geht die Krystallisation in einem Rohre vor sich, so krystallisirt

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 66, S. 496.

nicht der ganze Inhalt des Rohres, sondern ein Theil der Flüssigkeit in dem Theile des Rohres, nach dem sich die Krystallisation hin bewegt, bleibt flüssig tief unter dem Schmelzpunkt der Krystalle." Tammann hat dieses bei „wahrscheinlich reineren Mentholpräparaten" nicht beobachten können. Er schliesst deshalb, dass der unkrystallisirt gebliebene Rest in Heydweiller's Versuch aus verschiedenen Beimengungen im geschmolzenen Menthol, also nicht eigentlich aus flüssigem Menthol (sondern aus dessen Mutterlauge) bestanden habe. Auch abgesehen hiervon beweist der Versuch eigentlich nur, dass flüssiges Menthol neben krystallinischem bestehen kann, was freilich sehr auffällig ist, da die Gegenwart von krystallisirter Substanz im Allgemeinen unterkühlte Flüssigkeiten gleicher Art erstarren macht (S. 229), dessen Möglichkeit, angesichts der capriciösen Verhältnisse beim Erstarren überhaupt, doch nicht von vornherein bestritten werden kann. Und so mag Herrn Tammann's ganz plausible Behauptung wohl zu Recht bestehen.

In seiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand nimmt der genannte Forscher[1]), ausgehend von seinen Untersuchungen über Benzol, Naphtalin, Phosphor, Dimethyläthylcarbinol, welche auf der Schmelzdruckcurve, die Schmelzwärme als sich fast gleichbleibend ergeben hatten, an, dass l überhaupt von ϑ und p unabhängig ist. Dadurch würden sich freilich die obigen Betrachtungen sehr erheblich modificiren. Indessen lässt sich gegenwärtig leider nichts darüber entscheiden.

Wir gehen zu der Erscheinung der Verflüchtigung fester Substanzen über.

Hierüber ist nicht viel bekannt. Man nimmt an, dass die Verflüchtigung fester Substanzen und ihr Gegentheil, die Verdichtung von Dämpfen zu festen Substanzen (die Sublimation), unter den gleichen Bedingungen geschieht, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten und das Schmelzen der festen Substanzen. Ist also p der Verflüchtigungsdruck, Sublimationsdruck, s die Sublimationswärme, so gilt die der Gleichung 6) entsprechende Beziehung

$$14_1) \qquad s = \frac{\vartheta}{J} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} (v_1 - v_3)$$

und überhaupt bestehen alle Gleichungen unter 1) bis 10) mit entsprechender Umdeutung der Grössen. Da bei gleichem Druck und gleicher Temperatur der Uebergang vom festen zum dampfförmigen Zustand auch über den flüssigen Zustand geschehen kann, so muss

$$15) \qquad s = l + r$$

[1]) Ann. d. Phys., Bd. 3, S. 185.

sein und wir erhalten für die Verflüchtigungsdruckcurve, für welche wir das $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ mit dem Index 31 versehen,

16) $$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{31} = \frac{J(l+r)}{\vartheta} \frac{1}{v_1 - v_3}.$$

Für die Verdampfungscurven ist unter gleichen Verhältnissen, wenn $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ durch den Index 21 hervorgehoben wird

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21} = \frac{Jr}{\vartheta} \frac{1}{v_1 - v_2}.$$

Da v_1 ausserordentlich viel grösser ist als v_2 und v_3, so folgt jedenfalls

17) $$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{31} > \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21}.$$

Diese Ungleichung rührt von G. Kirchhoff her[1]) und besagt, dass, wenn eine Flüssigkeit erstarrt, ihre Dampfspannungscurve plötzlich einen Knick erhält. Die Verflüchtigungsdruckcurve ist also nicht die stetige Fortsetzung der Dampfspannungscurve, sondern sie setzt sich dieser mit einem Knick an. Ist die Temperaturaxe horizontal, die Druckaxe vertical, so verläuft jene steiler als diese. So haben wir für Wasser bei 0° (wie diese Zahl noch zu corrigiren ist, wird Seite 264 erhellen)

$$r = 604, \quad l = 80, \quad v_1 = 20\,500, \quad v_2 = 1, \quad v_3 = 1{,}09,$$

somit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{31} = 2{,}505\,\frac{J}{v_1}, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21} = 2{,}212\,\frac{J}{v_1}.$$

Für gleiche Temperatur oberhalb 0° ist der Verflüchtigungsdruck grösser als der Verdampfungsdruck, für gleiche Temperatur unterhalb 0° tritt das Umgekehrte ein.

Regnault[2]) hat aus seinen Untersuchungen an Wasser, Benzol und Bromäthyl entnehmen zu sollen geglaubt, dass die oben bezeichneten Curven stetig in einander übergehen. Kirchhoff hat jedoch nachgewiesen, dass die von ihm gezeichneten Curven, der Theorie entsprechend, in der That eine solche Knickung besitzen. Später haben Ramsay und Young, sowie Fischer unmittelbar die Richtigkeit der Kirchhoff'schen Theorie an Wasser dargethan. Die ersteren finden für die Dampfspannung über Eis im Vergleich mit den Angaben von Regnault für die Dampfspannung über flüssiges Wasser:

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 103 (1858), S. 400.

[2]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 720.

Temperatur	Dampfspannung in Millimeter	
° C.	über Eis	über Wasser
— 16	0,966	1,325
15	1,093	1,439
10	1,886	2,151
9	2,082	2,327
8	2,292	2,514
7	2,516	2,715
6	2,757	2,930
5	3,016	3,160
4	3,292	3,406
3	3,587	3,669
2	3,903	3,950
— 1	4,239	4,249
0	4,600	4,569

Man sieht schon, dass die Spannungscurve über Eis anders verläuft wie die über Wasser, die Drucke nehmen rascher ab als über Wasser. Stellten sie die beiden Zahlenreihen durch Formeln $p = a + bt$ dar, so waren a und b für die beiden Reihen selbstverständlich verschieden von einander. Indem sie dann für beide das $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ aus den Formeln berechneten, fanden sie die Zahlen, der Theorie entsprechend, bis auf den Factor $\frac{J}{v_1}$ der Verflüchtigungswärme bezw. der Schmelzwärme gleich.

Die Zahlen von Fischer für Wasser sind folgende:

Temperatur	Dampfspannung in Millimeter	
° C.	über Eis	über Wasser
— 10	2,03	2,25
9	2,19	2,40
8	2,37	2,58
7	2,58	2,78
6	2,81	2,99
5	3,06	3,22
4	3,33	3,47
3	3,62	3,73
2	3,94	4,01
— 1	4,28	4,31
0	4,64	4,63

Der Gang der beiden Reihen entspricht dem oben angegebenen. Fischer berechnet aus seinen Versuchen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{31} - \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21} = 0{,}0465\,\text{mm},$$

während die obigen Zahlen in Verbindung mit dem bekannten Werthe von J und von v_1 bei dem Druck einer Atmosphäre etwa 0,045 mm ergeben. Gleich günstig der Theorie sind die Ergebnisse für Benzol.

Ritter[1]) berechnet, dass bei Wasser von 0° der Winkel der Verflüchtigungsdruckcurve mit der Temperaturaxe 78° 50′ beträgt, der der Dampfdruckcurve nur 77° 25′, jene Curve ist um 1° 25′ steiler geneigt als diese.

66. Coexistenz und Stabilität der Aggregatzustände.

Es ist nun noch die Bedeutung der vorstehenden Angaben schärfer zu präcisiren, da Zweifel darüber bestehen können, ob die Gleichung 6) des voraufgehenden Abschnittes für alle drei Aggregatzustände gleichzeitig angewendet werden darf, das heisst, ob Drucke und Temperaturen bestehen, in denen von einem Stoff alle drei Aggregatzustände gleichzeitig vorhanden sein können.

Die Untersuchung entspricht genau der in Bd. I, S. 433 dieses Werkes geführten. Sie ist durch die Hinzunahme der dritten Phase zu verallgemeinern.

Wir haben nun bei Benutzung von Indices 1, 2, 3 für die drei Aggregatzustände: dampfförmig, flüssig, fest und von unbezeichneten Buchstaben für die Gesammtheit aller drei Zustände (Bd. I, S. 115 ff.)

$$1)\quad \begin{cases} M = M_1 + M_2 + M_3, \\ Mv = M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3, \\ MU = M_1 U_1 + M_2 U_2 + M_3 U_3, \\ MS = M_1 S_1 + M_2 S_2 + M_3 S_3; \end{cases}$$

somit

$$2)\quad \begin{cases} \delta M = \delta M_1 + \delta M_2 + \delta M_3 = 0, \\ M\delta v = M_1 \delta v_1 + M_2 \delta v_2 + (M - M_1 - M_2)\delta v_3 \\ \qquad + (v_1 - v_3)\delta M_1 + (v_2 - v_3)\delta M_2, \\ M\delta U = M_1 \delta U_1 + M_2 \delta U_2 + (M - M_1 - M_2)\delta U_3 \\ \qquad + (U_1 - U_3)\delta M_1 + (U_2 - U_3)\delta M_2, \\ M\delta S = M_1 \delta S_1 + M_2 \delta S_2 + (M - M_1 - M_2)\delta S_3 \\ \qquad + (S_1 - S_3)\delta M_1 + (S_2 - S_3)\delta M_2. \end{cases}$$

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 2 (1877), S. 285 ff.

Andererseits ist jedoch zufolge *C*) auf Seite 118 des ersten Bandes

$$3)\quad \begin{cases} J M_1 d S_1 = \dfrac{M_1 d U_1 + M_1 p_1 d v_1}{\vartheta_1}, \\ J M_2 d S_2 = \dfrac{M_2 d U_2 + M_2 p_2 d v_2}{\vartheta_2}, \\ J M_3 d S_3 = \dfrac{(M - M_1 - M_2) d U_3 + (M - M_1 - M_2) p_3 d v_3}{\vartheta_3}, \end{cases}$$

somit

$$4)\quad \begin{aligned} J M d S = {} & \frac{M_1 d U_1 + M_1 p_1 d v_1}{\vartheta_1} + \frac{M_2 d U_2 + M_2 p_2 d v_2}{\vartheta_2} \\ & + \frac{(M - M_1 - M_2) d U_3 + (M - M_1 - M_2) p_3 d v_3}{\vartheta_3} \\ & + J (S_1 - S_3) d M_1 + J (S_2 - S_3) d M_2. \end{aligned}$$

Das System sei ein in sich abgeschlossenes, Wärme entstehe in ihm nicht, und werde nicht zugeführt noch abgeleitet, seine gesammte innere Energie sei unveränderlich, ebenso sein Gesammtvolumen. Wir fragen, unter welchen Umständen Gleichgewicht bestehen kann. Es ist zunächst

$$5)\quad M \delta S = 0, \qquad M \delta U = 0, \qquad M \delta v = 0.$$

Die beiden letzten Beziehungen gestatten δU_3 und δv_3 durch δU_1, δU_2 bezw. δv_1, δv_2 auszudrücken und in die erste Beziehung einzuführen. Wir haben hiernach

$$6)\quad \begin{aligned} (M - M_1 - M_2) d U_3 = {} & - M_1 d U_1 - M_2 d U_2 - (U_1 - U_3) d M_1 \\ & - (U_2 - U_3) d M_2. \end{aligned}$$

$$7)\quad \begin{aligned} (M - M_1 - M_2) d v_3 = {} & - M_1 d v_1 - M_2 d v_2 - (v_1 - v_3) d M_1 \\ & - (v_2 - v_3) d M_2, \end{aligned}$$

somit

$$8)\quad \begin{aligned} 0 = {} & \left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_3}\right) M_1 d U_1 + \left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_3}\right) M_2 d U_2 \\ & + \left(\frac{p_1}{\vartheta_1} - \frac{p_3}{\vartheta_3}\right) M_1 d v_1 + \left(\frac{p_2}{\vartheta_2} - \frac{p_3}{\vartheta_3}\right) M_2 d v_2 \\ & + \left[J(S_1 - S_3) - \frac{U_1 - U_3}{\vartheta_3} - \frac{p_3 (v_1 - v_3)}{\vartheta_3}\right] d M_1 \\ & + \left[J(S_2 - S_3) - \frac{U_2 - U_3}{\vartheta_3} - \frac{p_3 (v_2 - v_3)}{\vartheta_3}\right] d M_2. \end{aligned}$$

Da nunmehr alle Variationen von einander unabhängig sind, haben wir

$$9)\quad \begin{cases} \vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = \vartheta, \\ p_1 = p_2 = p_3 = p, \\ J(S_1 - S_3) = \dfrac{U_1 - U_3}{\vartheta} + \dfrac{p(v_1 - v_3)}{\vartheta} \\ J(S_2 - S_3) = \dfrac{U_2 - U_3}{\vartheta} + \dfrac{p(v_2 - v_3)}{\vartheta}. \end{cases}$$

Unter Berücksichtigung dieser Gleichungen geht dann der Werth von δS über in

$$10)\quad \delta S = \frac{\delta U + p\,\delta v}{\vartheta},$$

wie für eine einheitliche Substanz.

Die Gleichungen in den beiden ersten Zeilen besagen, dass Gleichgewicht bestehen kann, wenn alle drei Phasen gleiche Temperatur haben und unter gleichem Druck stehen. Die folgenden beiden Gleichungen geben die Entropiedifferenzen zwischen je zwei der Phasen. Ausser den obigen sechs Gleichungen haben wir noch die drei Zustandsgleichungen, je eine für eine der Phasen. Da nun die S und die U Functionen der p, v, ϑ sind, so folgt, dass, wenn beispielsweise der Druck eliminirt wird, die obigen Gleichungen gerade hinreichen, die Temperatur ϑ und die Volumina v_1, v_2, v_3 zu ermitteln. Also ergiebt sich

> dass nur eine Temperatur und nur eine Dichtigkeit für jede Phase, also auch nur ein Druck existirt, bei dem alle drei Phasen neben einander, ohne sich zu stören, bestehen können.

Doch ist allerdings wohl zu beachten, dass die Zustandsgleichungen immer eindeutige Werthe ergeben.

Mehr als drei Phasen können von einer Substanz neben einander nicht bestehen, und alle drei Phasen auch nur in einem einzigen Zustande.

Anders verhält es sich, wenn nur zwei Phasen vorhanden sind, diese können z. B. unter allen möglichen Temperaturen neben einander bestehen, wenn nur der Druck entsprechend geregelt wird.

Haben wir übrigens erkannt, dass $p_1 = p_2 = p_3$ sein muss, so folgt aus der Bedingung der Abgeschlossenheit des Systems, vermöge dessen etwaige Arbeiten sich aufheben müssen, und aus der, dass Wärme nicht entstehen und nicht schwinden soll, die andere Bedingung $M\,dU = 0$.

Die Temperatur, für welche alle drei Aggregatzustände zugleich sollen bestehen können, nennt Planck[1]) die Fundamentaltem-

[1]) Thermodynamik, S. 144. Im Folgenden habe ich mich den klaren Auseinandersetzungen dieses Werkes angeschlossen.

peratur, den entsprechenden Druck können wir als Fundamentaldruck, die entsprechenden specifischen Volumina als Fundamentalvolumina bezeichnen. Bei einer anderen Temperatur als der Fundamentaltemperatur sind die Drucke verschieden von einander, besteht also kein Gleichgewicht zwischen den drei Phasen, sondern Anwachsen einer oder zweier Phasen auf Kosten der zwei anderen Phasen bezw. der dritten Phase.

Die Fundamentaltemperatur muss so beschaffen sein, dass der entsprechende Druck, unter dem die feste Phase schmilzt, so gross ist, wie die Dampfspannung über der flüssigen Phase. Bei 0°C. ist die Dampfspannung über Wasser und über Eis 4,57 mm, Eis schmilzt aber gerade bei 0° nur unter Atmosphärendruck. Also besteht bei 0° kein Gleichgewicht zwischen Eis, Wasser und Wasserdampf. „Nun nimmt aber der Schmelzdruck des Eises mit steigender Temperatur ab, während der Druck des über flüssigem Wasser gesättigten Dampfes wächst; folglich wird für eine etwas höhere Temperatur als 0° ein Zusammenfallen jener beiden Drucke eintreten." Nach den Angaben auf Seite 236 fällt der Schmelzdruck des Eises um eine ganze Atmosphäre, wenn die Temperatur um etwa 0,0076° C. ansteigt, also wird die Fundamentaltemperatur des Wassers fast genau bei 0,0076° C. liegen, während der Fundamentaldruck fast gar nicht von 4,57 mm abweicht. Dementsprechend ist das Seite 259 Gesagte zu verbessern. Die Rechnungen sind nicht für 0°, sondern für 0,0076° C. zu führen. Indessen ändert sich dadurch nichts weiter, als nur die bestimmte Angabe, an welcher Stelle die Dampfdruckcurve den Knick erfährt. Für andere Stoffe sind die Ermittelungen entsprechend zu führen.

Wir haben nun zu untersuchen, welche von allen Zuständen, die sich für drei Phasen herstellen oder combiniren lassen, stabil, bezw. die stabilsten sind. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik müssen es diejenigen Zustände sein, für welche die Entropie bereits ein Maximum ist. Sei in einem Falle die Entropie $\overline{S}$, in einem zweiten S. Soll das erste Gleichgewicht stabiler sein als das zweite, so muss sein

$$11) \qquad \delta\overline{S} = 0, \qquad \delta^2(\overline{S} - S) > 0.$$

Zu diesen Bedingungen kommt noch die hinzu, dass die Zustände physikalisch möglich sein müssen, und das bedeutet, dass alle Grössen sich positiv zu ergeben haben. Wir nehmen als variabele Grössen die specifische innere Energie und das specifische Volumen der beiden Phasen bezw. einer Phase. Temperatur und specifische Volumina der einzelnen Phasen denken wir uns aus den Gleichungen, zu welchen die erste Gleichgewichtsbedingung $\delta\overline{S} = 0$ führt, berechnet, ebenso die specifischen inneren Energieen. Es müssen sich dann die drei Grössen M_1, M_2, M_3, berechnet aus den drei ersten Gleichungen unter 1) als Functionen der v und U positiv ergeben. Nun sind diese Gleichungen Schwerpunktsgleichungen für drei Punkte

U_1, v_1; U_2, v_2, U_3, v_3. Wenn also alle drei Phasen zugleich sollen physikalisch bestehen können, müssen U und v so geartet sein, dass die zugehörigen Punkte innerhalb des Dreiecks durch U_1, v_1; U_2, v_2; U_3, v_3 liegen. Dieses Dreieck im U, v-Blatt schliesst also alle Werthe von U, v ein, für welche alle drei Phasen physikalisch zusammen möglich sind.

Sind nur zwei Phasen vorhanden, eine Flüssigkeit und ihr gesättigter Dampf, so liegt das Gebiet aller zulässigen U, v auf der Dreiecksseite durch U_1, v_1; U_2, v_2 und wird nach der anderen Seite begrenzt durch die Seite 436 des ersten Bandes dieses Werkes behandelte „Verdampfungsgrenzcurve", welche, wie ebenda bewiesen, durch den kritischen Punkt flüssig-dampfförmig geht. Nur ist diese Curve auf das U, v-Blatt zu projiciren. Für einen festen Körper und seine Flüssigkeit ist offenbar die Dreiecksseite durch U_2, v_2; U_3, v_3 die eine, die Schmelzdrucktemperaturcurve die andere Begrenzung. Endlich für einen festen Körper und seinen Dampf haben wir als Begrenzung die Dreiecksseite U_3, v_3; U_1, v_1 und die Sublimationsdruckcurve.

Diese vier Gebiete: Dreieck und drei krummlinig begrenzte Flächen über den Dreiecksseiten gelten also für die Phasen fest-flüssig-dampfförmig; flüssig-dampfförmig; fest-flüssig; fest-dampfförmig. Das ganze übrige Gebiet positiver U und v steht einer der drei Phasen zur Verfügung, vertheilt sich aber unter die drei Phasen. Zwischen der Grenzcurve einerseits und der Sublimationsdruckcurve andererseits wird die dampfförmige, zwischen jener einerseits und der Schmelzdruckcurve andererseits die flüssige, zwischen letzterer einerseits und der Sublimationsdruckcurve andererseits die feste Phase wesentlich vorhanden sein. Weitere Stücke aus dem Zustande der Ueberhitzung, Ueberkaltung und Ueberschmelzung greifen in die Sondergebiete der zwei Phasen ein.

Das sind die Bedingungen für die physikalische Möglichkeit der Phasen einzeln oder in Combinationen überhaupt. Nun noch die Bedingung für die Stabilität. Die Substanz habe in einer Phase die Entropie S, den Druck p, die Temperatur ϑ, das specifische Volumen v und die specifische innere Energie U. In zwei Phasen der gleichen Menge seien das gesammte specifische Volumen und die gesammte specifische innere Energie ebenfalls v und U. Druck und Temperatur, p' und ϑ', ebenso wie die Entropie, die S' sein soll, für die beiden Phasen werden dann verschieden von p, ϑ, S der einen Phase sein. Nach 10), welche Gleichung selbstverständlich auch für zwei Phasen gilt, haben wir

$$J\delta S' = \frac{\delta U + p'\delta v}{\vartheta'},$$

also wegen

$$J\delta S = \frac{\delta U + p\delta v}{\vartheta}$$

auch

$$12) \qquad J\delta(S' - S) = \left(\frac{1}{\vartheta'} - \frac{1}{\vartheta}\right)\delta U + \left(\frac{p'}{\vartheta'} - \frac{p}{\vartheta}\right)\delta v.$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass, wo die thermodynamische Fläche S, U, v der einen Phase die thermodynamische Fläche S', U, v der beiden anderen Phasen trifft, sie sie in einer Linie berühren muss. Dort ist in der That $\vartheta' = \vartheta$, $p' = p$, somit $\delta(S' - S) = 0$, was eben diese Behauptung rechtfertigt.

Bildet man ferner die zweite Variation nach 12), so wird

$$J\delta^2(S' - S) = -\left(\frac{\delta\vartheta'}{\vartheta'^2} - \frac{\delta\vartheta}{\vartheta^2}\right)\delta U + \left(\frac{1}{\vartheta'} - \frac{1}{\vartheta}\right)\delta^2 U$$
$$- \left(\frac{p'\delta\vartheta'}{\vartheta'^2} - \frac{p\delta\vartheta}{\vartheta^2}\right)\delta v + \left(\frac{\delta p'}{\vartheta'} - \frac{\delta p}{\vartheta}\right)\delta v + \left(\frac{p'}{\vartheta'} - \frac{p}{\vartheta}\right)\delta^2 v.$$

In der Berührungscurve, wo also eine Phase oder zwei Phasen sollen bestehen können, ist $p = p'$, $\vartheta = \vartheta'$, somit

$$J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -(\delta\vartheta' - \delta\vartheta)\delta U - [p(\delta\vartheta' - \delta\vartheta) - \vartheta(\delta p' - \delta p)]\delta v$$

oder

$$13_1) \quad J\vartheta\delta^2(S' - S) = -J(\delta\vartheta' - \delta\vartheta)\delta S - \vartheta(\delta p - \delta p')\delta v$$

und wegen Gleichung 17) auf Seite 77 des ersten Bandes

$$J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -J(\delta\vartheta' - \delta\vartheta)(c_v\delta\vartheta + c_\vartheta\delta v) - \vartheta(\delta p - \delta p')\delta v.$$

p' ist nur Function von ϑ', p dagegen Function von ϑ und v, somit

$$J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -J(\delta\vartheta' - \delta\vartheta)(c_v\delta\vartheta + c_\vartheta\delta v)$$
$$- \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial p}{\partial v}\delta v - \frac{dp'}{d\vartheta'}\delta\vartheta'\right)\delta v$$

und nach Ausführung der Multiplicationen und wegen $Jc_\vartheta = \vartheta\frac{\partial p}{\partial\vartheta}$

$$J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -Jc_v\delta\vartheta'\delta\vartheta - \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta'}\right)\delta\vartheta'\delta v$$
$$+ Jc_v(\delta\vartheta)^2 - \vartheta\frac{\partial p}{\partial v}(\delta v)^2.$$

Hierin ist noch, weil $p = p'$, $\vartheta = \vartheta'$

$$14) \qquad \frac{dp'}{d\vartheta'} = \frac{\partial p'}{\partial\vartheta}\frac{d\vartheta}{d\vartheta'} + \frac{\partial p'}{\partial v}\frac{dv_1}{d\vartheta'} = \frac{\partial p}{\partial\vartheta} + \frac{\partial p}{\partial v}\frac{dv_1}{d\vartheta'},$$

also

$$13_2) \quad J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -\left(Jc_v\delta\vartheta - \vartheta\frac{\partial p}{\partial v}\frac{dv_1}{d\vartheta'}\delta v\right)\delta\vartheta'$$
$$+ Jc_v(\delta\vartheta)^2 - \vartheta\frac{\partial p}{\partial v}(\delta v)^2.$$

Für stabile Zustände ist $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ, die beiden letzten Glieder mit ihren Zeichen sind also sicher positiv. Ist also $\delta\vartheta' = 0$, so haben wir schon $\delta^2(S' - S) > 0$. In Bezug auf isothermische Variationen ist die Combination zweier Phasen jedenfalls stabiler als eine dieser Phasen. Allgemein erhält man eine Gleichung für $\delta\vartheta'$ als Function von $\delta\vartheta$ und δv in folgender Weise. Es ist

$$15)\quad \begin{cases} 0 = \delta M_1 + \delta M_2, \\ M\delta U = M_1\delta U_1 + M_2\delta U_2 + U_1\delta M_1 + U_2\delta M_2, \\ M\delta v = M_1\delta v_1 + M_2\delta v_2 + v_1\delta M_1 + v_2\delta M_2. \end{cases}$$

An der Berührungslinie der beiden thermodynamischen Flächen kann die thermodynamische Fläche der beiden Phasen auch den Zustand einer Phase darstellen und zwar derjenigen, für welche die erste thermodynamische Fläche gilt. Dort ist also eines der M Null. Wir setzen $M_2 = 0$, so bleibt

$$15_1)\quad \begin{cases} M\delta U = M\delta U_1 + (U_1 - U_2)\delta M_1, \\ M\delta v = M\delta v_1 + (v_1 - v_2)\delta M_1. \end{cases}$$

Hieraus folgt

$$16_1)\quad \frac{\delta U - \delta U_1}{\delta v - \delta v_1} = \frac{U_1 - U_2}{v_1 - v_2},$$

oder nach $24_2)$ auf Seite 429 des ersten Bandes

$$16_2)\quad \frac{\delta U - \delta U_1}{\delta v - \delta v_1} = \frac{Jr}{v_1 - v_2} - p'$$

und nach 28) an gleicher Stelle

$$16_3)\quad \frac{\delta U - \delta U_1}{\delta v - \delta v_1} = \vartheta'\frac{dp'}{d\vartheta'} - p' = \vartheta\frac{dp'}{d\vartheta'} - p.$$

U hängt ab von v und ϑ, U_1 nur von ϑ', also wird

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial\vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial U}{\partial v}\delta v = Jc_v\delta\vartheta + (Jc_\vartheta - p)\delta v = Jc_v\delta\vartheta + \left(\vartheta\frac{\partial p}{\partial\vartheta} - p\right)\delta v, \quad \delta U_1 = \frac{dU_1}{d\vartheta'}\delta\vartheta',$$

und analog ist

$$\delta v_1 = \frac{dv_1}{d\vartheta'}\delta\vartheta',$$

also folgt aus $16_3)$

$$Jc_v\delta\vartheta + \left(\vartheta\frac{\partial p}{\partial\vartheta} - p\right)\delta v - \frac{dU_1}{d\vartheta'}\delta\vartheta' = \left(\vartheta\frac{dp'}{d\vartheta'} - p\right)\left(\delta v - \frac{dv_1}{d\vartheta'}\delta\vartheta'\right)$$

Hierin ist noch

$$17)\quad \begin{cases} \dfrac{dU_1}{d\vartheta'} = \left(\dfrac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_1 + \left(\dfrac{\partial U}{\partial v}\right)_1 \dfrac{dv_1}{d\vartheta'} = Jc_v + \left(\vartheta \dfrac{\partial p}{\partial \vartheta} - p\right)\dfrac{dv_1}{d\vartheta'}, \\ \dfrac{dp'}{d\vartheta'} = \dfrac{\partial p}{\partial \vartheta} + \dfrac{\partial p}{\partial v}\dfrac{dv_1}{d\vartheta'}. \end{cases}$$

Wir erhalten also

$$18)\quad \delta\vartheta' = \frac{Jc_v\,\delta\vartheta - \vartheta \dfrac{\partial p}{\partial v}\dfrac{dv_1}{d\vartheta'}\delta v}{Jc_v - \vartheta \dfrac{\partial p}{\partial v}\left(\dfrac{dv_1}{d\vartheta'}\right)^2},$$

und es wird nach alle dem an der Berührungslinie der beiden thermodynamischen Flächen

$$19)\quad \delta^2(S' - S) = -\frac{\partial p}{\partial v}\frac{c_v}{\vartheta}\frac{\left(\dfrac{dv_1}{d\vartheta'}\delta\vartheta - \delta v\right)^2}{c_v - \vartheta\dfrac{\partial p}{\partial v}\left(\dfrac{\partial v_1}{\partial \vartheta'}\right)^2}.$$

Da $\dfrac{\partial p}{\partial v}$ negativ ist, alle übrigen Grössen aber positiv sind, so ergiebt sich hiernach allgemein, dass $\delta^2(S' - S) > 0$, und somit ist an der Berührungsstelle $S' > S$, das heisst der Zweiphasenzustand stabiler als der Einphasenzustand unter gleichen Verhältnissen. Das bedeutet:

Sind die Umstände so geartet, dass eine Substanz in zwei Aggregatzuständen und in einem Aggregatzustande in Gleichgewicht beharren kann, so ist das Gleichgewicht in zwei Aggregatzuständen stabiler als in einem Aggregatzustande.

In drei Phasen zugleich kann eine Substanz, wie wir wissen, nur in einem einzigen Falle im Gleichgewicht sein, und es sind die Werthe U_1, S_1, v_1; U_2, S_2, v_2; U_3, S_3, v_3 ganz bestimmte aus der Gleichung 9) zu berechnende. Hiernach ist, wenn wir S für diesen Fall mit S'' bezeichnen, die thermodynamische Fläche U, S'', v für diesen Fall das ebene Dreieck, dessen Ecken in den Punkten U_1, S_1, v_1; U_2, S_2, v_2; U_3, S_3, v_3 liegen. Da im Gleichgewichtszustand $\delta S''$, $\delta S'$, δS alle gleiche Form haben, die allgemein durch Gleichung 10) gegeben ist und die Beziehungen für das Gleichgewicht zweier Phasen bezw. für das einer Phase, aus denen für das Gleichgewicht dreier Phasen einfach durch Ansetzen von $M_3 = 0$ bezw. $M_3 = 0$, $M_2 = 0$ hervorgehen, so folgt, dass die thermodynamische Fläche (S'', U'', v'') mit der (S', U', v'), die drei Dreiecksseiten gemeinsam hat, welche ihr Gebiet begrenzen. Wir haben nun analog wie früher

$$20_1)\quad J\delta(S'' - S') = \left(\frac{1}{\vartheta''} - \frac{1}{\vartheta'}\right)\delta U' + \left(\frac{p''}{\vartheta''} - \frac{p'}{\vartheta'}\right)\delta v',$$

woraus wieder folgt, dass die thermodynamischen Flächen S'' und S', wo sie sich treffen, einander berühren. Die Berührung findet statt in der betreffenden Dreiecksseite, z. B. in der (12) zwischen den Punkten U_1, S_1, v_1; U_2, S_2, v_2 gezogenen, wenn die beiden Phasen, mit denen die drei Phasen verglichen werden, Flüssigkeit (2) und Dampf (1) sind. Da ϑ'' und p'' überhaupt nur einen Werth haben, also nicht variiren können, wird ferner an der Berührungslinie, woselbst $\vartheta'' = \vartheta'$, $p'' = p'$ ist,

$$21_1) \qquad J\delta^2(S'' - S') = \frac{\delta\vartheta'}{\vartheta'^2}\,\delta U' + \left(\frac{p'\,\delta\vartheta'}{\vartheta'^2} - \frac{\delta p'}{\vartheta'}\right)\delta v'.$$

Hierin ist noch wie früher $\delta p' = \frac{dp'}{d\vartheta'}\,\delta\vartheta'$, somit

$$20_2) \qquad J\vartheta'^2\delta^2(S'' - S') = \left[\delta U' - \left(\vartheta'\,\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)\delta v'\right]\delta\vartheta'.$$

Indem nun (1), (2) als die zwei Vergleichsphasen benutzt werden, ist aber

$$M\delta U' = M_1\delta U_1 + M_2\delta U_2 + U_1\delta M_1 + U_2\delta M_2,$$
$$M\delta v' = M_1\delta v_1 + M_2\delta v_2 + v_1\delta M_1 + v_2\delta M_2,$$

und da

$$U_1\delta M_1 + U_2\delta M_2 - \left(\vartheta'\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)v_1\delta M_1 - \left(\vartheta'\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)v_2\delta M_2 = 0$$

ist, wegen 24_2) und 28) auf Seite 429 des ersten Bandes, und ferner

$$22) \quad \delta U_1 = \frac{dU_1}{d\vartheta'}\delta\vartheta', \delta U_2 = \frac{dU_2}{d\vartheta'}\delta\vartheta', \quad \delta v_1 = \frac{dv_1}{d\vartheta'}\delta\vartheta', \delta v_2 = \frac{dv_2}{d\vartheta'}\delta\vartheta'$$

ist, bekommen wir

$$21_2) \quad JM\vartheta'^2\delta^2(S'' - S') = \left[M_1\frac{dU_1}{d\vartheta'} + M_2\frac{dU_2}{d\vartheta'} - \left(\vartheta'\frac{dp'}{d\vartheta'} - p\right)\left(M_1\frac{dv_1}{d\vartheta'} + M_2\frac{dv_2}{d\vartheta'}\right)\right](\delta\vartheta')^2 = \left[M_1\left(\frac{dU_1}{d\vartheta'} - \left(\vartheta'\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)\frac{dv_1}{d\vartheta'}\right) + M_2\left(\frac{dU_2}{d\vartheta'} - \left(\vartheta'\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)\frac{dv_2}{d\vartheta'}\right)\right](\delta\vartheta')^2.$$

Darin haben wir nach 17)

$$23) \quad \begin{cases} \dfrac{dU_1}{d\vartheta'} = J(c_v)_1 - \left[\vartheta'\left(\dfrac{\partial p'}{\partial\vartheta'}\right)_1 - p'\right]\dfrac{dv_1}{d\vartheta'}; \\ \dfrac{dp'}{d\vartheta'} = \left(\dfrac{\partial p'}{\partial\vartheta'}\right)_1 + \left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_1\dfrac{dv_1}{d\vartheta'}; \\ \dfrac{dU_2}{d\vartheta'} = J(c_v)_2 - \left[\vartheta'\left(\dfrac{\partial p'}{\partial\vartheta'}\right)_2 - p'\right]\dfrac{dv_2}{d\vartheta'}; \\ \dfrac{dp'}{d\vartheta'} = \left(\dfrac{\partial p'}{\partial\vartheta'}\right)_2 + \left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_2\dfrac{dv_2}{d\vartheta'}. \end{cases}$$

Setzen wir diese Werthe ein, so resultirt die Planck'sche Schlussgleichung

$$24) \quad JM\vartheta'^2\delta^2(S'' - S') = \left[M_1\left(J(c_v)_1 - \vartheta'\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_1\left(\frac{dv_1}{d\vartheta'}\right)^2\right) + M_2\left(J(c_v)_2 - \vartheta'\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2\left(\frac{dv_2}{d\vartheta'}\right)^2\right)\right](\delta\vartheta')^2$$

und da die $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ sein müssen und die M positiv, so folgt

$$25) \quad \delta^2(S'' - S') > 0.$$

Also:

Sind die Umstände derartig, dass eine Substanz in zwei Phasen und zugleich in drei Phasen im Gleichgewicht bestehen kann, so ist das Gleichgewicht der drei Phasen stabiler, als das der zwei Phasen und a fortiori stabiler als das in einer Phase, falls auch letzteres möglich sein sollte.

Der stabile Zustand, in welchem alle drei Phasen vertreten sind, besteht nur in einem einzigen Falle, bei der Fundamentaltemperatur, also können mit ihm die beiden anderen Zustände zweier Phasen oder einer Phase auch nur in diesem einen Falle verglichen werden. Der nächst stabile besteht in einer einfach unendlichen Mannigfaltigkeit von Fällen. Der am wenigsten stabile findet sich in einer doppelt unendlichen Mannigfaltigkeit von Fällen, wovon eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit mit dem der zwei Phasen vergleichbar ist.

Uebrigens folgt der Satz, dass eine Substanz in drei Aggregatzuständen nur in einem einzigen Falle in Gleichgewicht sein kann, auch aus dem Satz 8_2) auf Seite 423 des ersten Bandes und dem entsprechenden auf Seite 228 dieses Bandes. Danach ist

$$26) \quad \Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3.$$

Das sind zwei Gleichungen, und da jede der Grösse Φ von p und ϑ Function ist, geben diese beiden Gleichungen bestimmte Werthe für Druck und Temperatur.

Diese bestimmten Werthe von p und ϑ legen in der p-, ϑ-Ebene einen Punkt fest, in welchem sich die drei Curven, Spannungscurve, Schmelzdruckcurve, Verflüchtigungsdruckcurve

$$27) \quad \Phi_1 = \Phi_2, \qquad \Phi_2 = \Phi_3, \qquad \Phi_3 = \Phi_1$$

schneiden. Der Punkt gehört allen drei Curven an und ist ein Dreifachpunkt und seine Coordinaten sind die Fundamentaltemperatur und der Fundamentaldruck (bei Wasser 0,0076° C. und 4,6 mm etwa, S. 264). Für diesen Punkt gilt auch der Kirchhoff'sche Satz (S. 259), der analytisch auch durch die Gleichungen ausgesprochen werden kann:

$$28) \quad r_{32} + r_{21} + r_{13} = 0$$

oder

29) $$(v_3 - v_2)\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{32} + (v_1 - v_3)\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{13} + (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21} = 0,$$

woselbst die betreffenden Indices 32, 21, 13 sich auf die Umwandlung der Phase 3 in Phase 2, der Phase 2 in Phase 1, der Phase 1 in Phase 3 beziehen.

Da im Dreifachpunkt die Φ vollkommen bestimmte Werthe haben, wird

30) $$M\delta\Phi = \Phi_1\delta M_1 + \Phi_2\delta M_2 + \Phi_3\delta M_3,$$

also wegen $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3$ und $\delta M_1 + \delta M_2 + \delta M_3 = 0$

$31_1)$ $$\delta\Phi = 0.$$

Diese Gleichung kann ebenfalls als Bedingungsgleichung für das Gleichgewicht der drei Phasen aufgefasst werden, wonach also das thermodynamische Potential Φ bei constantem Druck und constanter Temperatur einen Grenzwerth hätte und zwar ein Minimum, wenn das Gleichgewicht stabil sein soll (vergl. auch Bd. I, S. 226).

Nach Gleichung 2) auf S. 91 von Bd. I ist also

$31_2)$ $$\delta(U - J\vartheta S + pv) = 0; \qquad \delta p = 0, \delta\vartheta = 0$$

diese Bedingungsgleichung, und sie führt zu der Gleichung 10) zurück, da sie ergiebt

$31_3)$ $$\delta U - J\vartheta\delta S + p\delta v = 0,$$

was eben die Gleichung 10) ist. Durch Einsetzung der Werthe für δU δS und δv gemäss 2) und 1) bekommt man dann die Gleichungen 9).

Die freie Energie ist $F = U - J\vartheta S$, also bekommen wir als weitere Form der Gleichgewichtsbedingung auch

32) $$\delta F = -p\delta v, \qquad \delta\vartheta = 0.$$

Nach Gleichung 76) auf S. 91 von Bd. I., und übrigens auch nach der vorstehenden Gleichung ist

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta,$$

also

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_\vartheta = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta.$$

Wenn aber ein Zustand stabil sein soll, muss nothwendig $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta$ negativ sein (da sonst einer isothermischen Druckvermehrung eine Volumenvergrösserung entsprechen würde, was physikalisch absurd ist), also ist die fernere Bedingung für das stabile Gleichgewicht

33) $$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_\vartheta > 0.$$

Uebrigens gelten diese Bedingungen allgemein, nicht bloss für den uns hier interessirenden Fall.

67. Gleichgewicht und Deformation der festen Körper.

Wenn ein fester Körper irgend welchen Deformationen unterworfen ist und X, Y, Z die Componenten der seine Substanz, X_n', Y_n', Z_n' die der seine Oberfläche angreifenden Kräfte sind und X_x, Y_x, Z_x; X_y, Y_y, Z_y; X_z, Y_z, Z_z die der inneren Druckkräfte bedeuten, so ist die mechanische Arbeit

$$1) \quad -\delta W = \iiint (X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)\,\mu\, d\tau + \iint (X_n'\delta x' + Y_n'\delta y' + Z_n'\delta z')\, dF + \iiint \Big(X_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial x} + Y_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial y} + Z_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial z} + X_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial x} + Y_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial y} + Z_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial z} + X_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial x} + Y_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial y} + Z_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial z}\Big) d\tau.$$

Darin bedeuten $\delta x, \delta y, \delta z$ virtuelle Verrückungen des Raumelements $d\tau$; $\delta x'$, $\delta y'$, $\delta z'$ solche des Flächenelements dF der Oberfläche des Körpers, ξ, η, ζ sind die elastischen Verschiebungen im Theilchen $d\tau$, μ giebt die Dichte an. Finden Wärmeänderungen statt, so ist

$$-\delta W + J\delta Q = \delta U.$$

In der Raumeinheit sei die Entropie S vorhanden, so ist

$$2) \qquad \delta Q = \iiint \vartheta\,\mu\,\delta S\, d\tau.$$

Demnach haben wir

$$3_1) \quad \delta U = J\iiint \vartheta\,\mu\,\delta S\, d\tau + \iiint (X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)\,\mu\, d\tau + \iint (X_n'\delta x' + Y_n'\delta y' + Z_n'\delta z')\, dF + \iiint \Big(X_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial x} + Y_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial y} + Z_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial z} + X_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial x} + Y_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial y} + Z_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial z} + X_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial x} + Y_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial y} + Z_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial z}\Big) d\tau.$$

Setzen wir darin

$$4) \quad \iint (X_n'\delta x' + Y_n'\delta y' + Z_n'\delta z')\, dF = \iint U_1'\delta n'\, dF = \delta(U)$$

und lassen $\delta n'$ die virtuelle Verrückung des Flächenelements in Richtung der Normale nach aussen bedeuten, so ist U_1' eine Energie an der Oberfläche bezogen auf Volumeneinheit, da $\delta n'\, dF$ ein Volumenelement bedeutet. Dieser besonderen Oberflächenenergie entspricht eine besondere Oberflächenentropie, die wir schreiben können

$$5) \qquad \delta(S) = \iint S'\delta n'\, dF.$$

Die Variation der Gesammtentropie ist

$$6) \qquad \overline{S} = \iiint \mu \delta S d\tau + \iint S' \delta n' dF.$$

Die Energie der äusseren Kräfte nenne ich jetzt δW_1, die der inneren Druckkräfte δW_2, so ist

$$3_2) \qquad \delta U = J \iiint \mu \vartheta \delta S d\tau + \delta W_1 + \delta W_2 + \iint U_1' \delta n' dF.$$

Soll sich der Körper im Gleichgewicht befinden, so muss nach dem zweiten Ausdruck des Entropieprincips durch Gibbs (Bd. I, S. 22) die Variation der Energie U gleich Null oder positiv sein, während dabei die Gesammtentropie constant erhalten bleibt. Letzterer Bedingung kann in der Gleichung δU offenbar nicht genügt werden, wenn nicht ϑ für alle Raumelemente im ganzen Körper den nämlichen Werth hat, also muss jedenfalls sein

$$7) \qquad J\vartheta \iiint \mu \delta S d\tau + \delta W_1 + \delta W_2 + \iint U_1' \delta n' dF \geqq 0.$$

Die Constanz der gesammten Entropie ergiebt aber

$$8) \qquad 0 = \iiint \mu \delta S d\tau + \iint S' dn' dF,$$

somit wird

$$9_1) \qquad \delta W_1 + \delta W_2 + \iint (U_1' - J\vartheta S') \delta n' dF \geqq 0.$$

Die Grösse U_1' kann aus einer inneren Energie und einer Druckenergie bestehen; sei erstere U', so ist letztere $p'v'$, woselbst p' den Druck auf eine Flächeneinheit, dividirt durch das specifische Volumen bedeutet. Alsdann wird

$$9_2) \qquad \delta W_1 + \delta W_2 + \iint (U' - J\vartheta S' + p'v') \delta n' dF \geqq 0.$$

Der Factor von $\delta n' dF$ ist das thermodynamische Potential Φ' an der Oberfläche bezogen auf Volumeneinheit, also

$$9_3) \qquad \delta W_1 + \delta W_2 + \iint \Phi' \delta n' dF \geqq 0.$$

Nun sind aber alle rein mechanischen Variationen ganz unabhängig von den thermischen. Demnach bekommen wir, da jene für sich verschwinden müssen,

$$10) \qquad \delta W_1 + \delta W_2 = 0,$$

$$11) \qquad \iint \Phi' \delta n' dF \geqq 0.$$

Die erste Gleichung giebt lediglich die bekannten Differentialgleichungen der Elasticitätslehre für den Gleichgewichtszustand. Die zweite entspricht der Oberflächenbedingung, welche das Gleichgewicht der inneren Druckkräfte gegen die äusseren an der Oberfläche feststellt. Sie ist nach den thermodynamischen Verhältnissen erweitert. Diese Erweiterung rührt von Gibbs [1]) her.

[1]) Thermodynamische Studien, übersetzt von Ostwald, S. 219 ff.

Sind die Verschiebungen $\delta n'$ an den einzelnen Theilen der Oberfläche des Körpers unabhängig von einander, so muss für umkehrbare Processe

$$\Phi' = 0$$

sein.

Ist $\delta n' = 0$, so ist die zweite Bedingungsgleichung identisch erfüllt.

Haben wir $\Phi' = \text{const.}$, so muss

$$\iint \delta n' \, dF = 0$$

sein, das heisst, der Körper darf sein Volumen nicht ändern.

Wenn endlich $\delta n'$ überall gleichen Werth besitzt (wie bei der gleichmässigen Compression oder Dilatation eines isotropen Körpers), so müsste sein

$$\iint \Phi' \, dF = 0,$$

was stattfinden kann, wenn Φ' längs der Oberfläche sein Zeichen wechselt. Letzteres würde erfordern, dass U' und S' längs der Oberfläche variiren. Da das gerade für diesen Fall nicht anzunehmen ist, bleibt nur

$$\Phi' = 0.$$

Auch entspricht dieser Fall offenbar dem zuerst berechneten der Unabhängigkeit der Variationen $\delta n'$ von einander.

Sonst haben wir bei umkehrbaren Veränderungen

$$11_1) \qquad \iint \Phi' \delta n' \, dF = 0.$$

Für ein einzelnes Element ist, wenn $\mu \, d\tau = dm$ gesetzt wird,

$$12) \qquad (\delta U) \, dm = J\vartheta (\delta S) \, dm + (\delta W_1) + (\delta W_2),$$

woselbst die in Klammern gesetzten Grössen sich auf ein einzelnes Element beziehen sollen. Bezeichnen wir die freie Energie in einem einzelnen Element von der Masse dm mit $(\delta F) \, dm$, so ist

$$(\delta U - J\vartheta \delta S) \, dm = (\delta F) \, dm + JS \, dm \, \delta\vartheta,$$

also auch

$$13) \qquad (\delta F) \, dm = - JS \, dm \, \delta\vartheta + (\delta W_1) + (\delta W_2).$$

Die Gleichgewichtsbedingung ergiebt sich, wenn, wie immer, die freie Energie unter Constanthaltung von ϑ variirt wird, so dass wir hätten

$$14) \qquad (\delta F) \, dm = (\delta W_1) + (\delta W_2).$$

Sehen wir von äusseren Kräften ab, und nehmen F als bekannte Function der Grössen ϑ, $\frac{\partial \xi}{\partial x}$, $\frac{\partial \xi}{\partial y}$, $\frac{\partial \xi}{\partial z}$, $\frac{\partial \eta}{\partial x}$, $\frac{\partial \eta}{\partial y}$, $\frac{\partial \eta}{\partial z}$, $\frac{\partial \zeta}{\partial x}$, $\frac{\partial \zeta}{\partial y}$, $\frac{\partial \zeta}{\partial z}$ an, so wäre, da $\delta\vartheta = 0$ sein soll,

15) $$\delta F = \frac{\partial F}{\partial\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)} \delta\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right) + \frac{\partial F}{\partial\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)} \delta\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right) + \cdots,$$

somit zufolge 14)

16) $$X_x = \frac{\partial F}{\partial\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)}, \quad X_y = \frac{\partial F}{\partial\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)}, \text{ u. s. f.,}$$

was bekannten Gleichungen der Elasticitätslehre entspricht, woselbst F als quadratische Function der $\frac{\partial \xi}{\partial x}, \frac{\partial \xi}{\partial y}, \frac{\partial \xi}{\partial z}, \cdots$ angesetzt wird. An sich wird F auch noch von der Temperatur abhängen.

Die Gleichung für F bezeichnet Gibbs als Fundamentalgleichung. Sie stellt das Elasticitätspotential dar, dessen Coëfficienten Functionen der Temperatur sein würden, und die ausserdem noch eine besondere Function der Temperatur enthalten kann. Die Werthe, die man aus Versuchen über den Ablauf von Deformationen für diese Coëfficienten erhält, werden von den thermodynamischen Bedingungen abhängen, und so bekommt man isothermische, adiabatische u. s. f. Elasticitätscoëfficienten. Die gewöhnlich angegebenen kann man als isothermische Elasticitätsconstanten ansehen.

Wenn kein Gleichgewicht besteht, so hat man die Grössen $(\delta W_1) + (\delta W_2)$, um die Energie der gegen das Gleichgewicht widerstehenden Kräfte zu vermehren, das sind die virtuellen Energieen der Beschleunigungen negativ genommen. Demnach gelten die Gleichungen unter 1) auf Seite 252 des ersten Bandes auch für die Deformation elastischer Substanzen, nur dass man $\frac{du}{dt}, \frac{dv}{dt}, \frac{dw}{dt}$ ersetzen darf durch $\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$, $\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2}, \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2}$. Die thermodynamische Gleichung ergiebt zunächst

17) $$J dQ = dU dm + dW_1 + dW_2,$$

in der $dW_1 + dW_2$ durch Gleichung 19_1) auf Seite 257 bestimmt ist, woselbst noch $\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}$ u. s. f. ersetzt werden können durch $\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)$, $\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)$ u. s. f., oder durch $\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right), \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)$ u. s. f. Für $dU dm$ haben wir im Falle eines allseitig gleich wirkenden constanten Druckes den an gleicher Stelle am Schluss der Seite angegebenen Werth, für dQ den unter Gleichung 20_2) ebendaselbst verzeichneten, wenn es sich um einen isotropen Körper handelt und einen ähnlich gebauten, in der nur statt $\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ lineare Functionen der drei Differentialquotienten der Temperatur stehen, für krystallinische Substanzen. Hiernach lautet die thermodynamische Gleichung allgemein

$$18)\quad \lambda_{11}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}+\lambda_{22}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2}+\lambda_{33}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}+2\lambda_{12}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x\partial y}+2\lambda_{23}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y\partial z}$$
$$+2\lambda_{31}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z\partial x}=\left[Jc_v\frac{d\vartheta}{dt}-(Jc_\vartheta-p)\frac{d\mu}{\mu^2 dt}\right]\mu+X_x\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)$$
$$+Y_y\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\eta}{\partial y}\right)+Z_z\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial z}\right)+X_y\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\xi}{\partial y}+\frac{\partial\eta}{\partial x}\right)$$
$$+Y_z\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\eta}{\partial z}+\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)+Z_x\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\xi}{\partial x}+\frac{\partial\zeta}{\partial z}\right).$$

Die λ sind die Wärmeleitungscoëfficienten.

Setzt man in der Kirchhoff'schen Bezeichnungsweise

$$19)\quad \begin{cases} x_x=\dfrac{\partial\xi}{\partial x},\ y_y=\dfrac{\partial\eta}{\partial y},\ z_z=\dfrac{\partial\zeta}{\partial z}, \\ x_y=\dfrac{\partial\xi}{\partial y}+\dfrac{\partial\eta}{\partial x},\ y_z=\dfrac{\partial\eta}{\partial z}+\dfrac{\partial\zeta}{\partial y},\ z_x=\dfrac{\partial\zeta}{\partial x}+\dfrac{\partial\xi}{\partial z}, \end{cases}$$

so werden bekanntlich die X_x, X_y u. s. f. als lineare Functionen dieser sechs Grössen angenommen, deren Constanten die Elasticitätsconstanten sind.

Folgendes Beispiel möge auch hier die Anwendung der Formeln darthun.

Eine isotrope Kugel werde durch einen auf ihre Oberfläche gleichmässig wirkenden constanten Druck p zusammengedrückt und befinde sich in einer für Wärme undurchlässigen Hülle. Wir haben zunächst als Differentialgleichungen für die Verschiebungscomponenten in der Kirchhoff'schen Bezeichnungsweise

$$\mu\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}=K\left[\Delta\xi+(1+2\Theta)\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right],$$
$$\mu\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2}=K\left[\Delta\eta+(1+2\Theta)\frac{\partial\sigma}{\partial y}\right],$$
$$\mu\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2}=K\left[\Delta\zeta+(1+2\Theta)\frac{\partial\sigma}{\partial z}\right],$$

woselbst, wie früher, Δ die bekannte Operation $\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ bedeutet und

$$\sigma=\frac{\partial\xi}{\partial x}+\frac{\partial\eta}{\partial y}+\frac{\partial\zeta}{\partial z}$$

die räumliche Dilatation auf Volumeneinheit bezogen ist.

Man differenzirt die erste Gleichung nach x, die zweite nach y, die dritte nach z und addirt die erhaltenen Ergebnisse, so erhält man, indem von den geringen Veränderungen von μ mit x, y, z abgesehen wird,

$$\mu \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = K[\Delta\sigma + (1 + 2\Theta)\Delta\sigma] = 2K(1 + \Theta)\Delta\sigma$$

als Gleichung für σ[1]). Da σ nur vom Abstand vom Kugelmittelpunkt abhängen kann, hat man, indem der Ursprung des Coordinatensystems in diesen Mittelpunkt verlegt wird, wegen $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x} = \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{x}{r}, \quad \frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2} = \frac{\partial^2\sigma}{\partial r^2}\frac{x^2}{r^2} + \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{x^2}{r^3},$$

$$\frac{\partial\sigma}{\partial y} = \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{y}{r}, \quad \frac{\partial^2\sigma}{\partial y^2} = \frac{\partial^2\sigma}{\partial r^2}\frac{y^2}{r^2} + \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{y^2}{r^3},$$

$$\frac{\partial\sigma}{\partial z} = \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{z}{r}, \quad \frac{\partial^2\sigma}{\partial z^2} = \frac{\partial^2\sigma}{\partial r^2}\frac{z^2}{r^2} + \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial\sigma}{\partial r}\frac{z^2}{r^3},$$

also

$$\Delta\sigma = \frac{\partial^2\sigma}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\sigma}{\partial r} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2(r\sigma)}{\partial r^2}$$

und

$$\mu \frac{\partial^2\sigma}{\partial t^2} = 2K(1 + \Theta)\frac{1}{r}\frac{\partial^2(r\sigma)}{\partial r^2}$$

oder

$$\frac{\partial^2(r\sigma)}{\partial t^2} = H\frac{\partial^2(r\sigma)}{\partial r^2}, \qquad H = \frac{2K(1 + \Theta)}{\mu}.$$

Wir drücken die Kugel mit constanter Geschwindigkeit zusammen, also ganz gleichmässig, dann wird $r\sigma$ eine lineare Function der Zeit sein. Setzen wir dementsprechend

$$r\sigma = R_1 + R_2 t,$$

so haben wir

$$\frac{\partial^2 R_1}{\partial r^2} = 0, \qquad \frac{\partial^2 R_2}{\partial r^2} = 0,$$

also sind R_1 und R_2 lineare Functionen von r, d. h. $R_1 = A_1 + B_1 r$, $R_2 = A_2 + B_2 r$. Da aber σ auch im Kugelmittelpunkt endlich sein muss, sind A_1 und A_2 gleich Null und σ wird von r überhaupt unabhängig. Nennt man nun die Verschiebung in Richtung des Radius der Kugel ϱ, so ist $\xi = \varrho\frac{x}{r}$, $\eta = \varrho\frac{y}{r}$, $\zeta = \varrho\frac{z}{r}$, also

$$\frac{\partial\xi}{\partial x} = \frac{x}{r}\frac{\partial\varrho}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \varrho\frac{1}{r} - \varrho\frac{x^2}{r^3} = \frac{\partial\varrho}{\partial r}\frac{x^2}{r^2} + \frac{\varrho}{r}\left(1 - \frac{x^2}{r^2}\right),$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial y} = \frac{y}{r}\frac{\partial\varrho}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \varrho\frac{1}{r} - \varrho\frac{y^2}{r^3} = \frac{\partial\varrho}{\partial r}\frac{y^2}{r^2} + \frac{\varrho}{r}\left(1 - \frac{y^2}{r^2}\right),$$

$$\frac{\partial\zeta}{\partial z} = \frac{z}{r}\frac{\partial\varrho}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z} + \varrho\frac{1}{r} - \varrho\frac{z^2}{r^3} = \frac{\partial\varrho}{\partial r}\frac{z^2}{r^2} + \frac{\varrho}{r}\left(1 - \frac{z^2}{r^2}\right),$$

[1]) Kirchhoff, Vorlesungen über mathem. Physik, Mechanik, 1876, S. 404.

und

$$\sigma = \frac{\partial \varrho}{\partial r} + 2\,\frac{\varrho}{r}$$

und da σ von r unabhängig ist, muss ϱ proportional r sein, also $\varrho = Ar$, woselbst A lineare Function von t ist. Hiernach wird

$$\xi = Ax, \quad \eta = Ay, \quad \zeta = Az, \quad \sigma = 3A.$$

Damit sind die Bewegungsgleichungen identisch erfüllt. Zugleich haben wir beispielsweise

$$X_x = -2K\left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \Theta\sigma\right) = -2K(A + 3A\Theta) = -2KA(1 + 3\Theta),$$

$X_y = 0.$

Also überhaupt

$$X_x = Y_y = Z_z = -2K(1 + 3\Theta)A$$

$$X_y = Y_z = Z_y = 0.$$

Auf der Kugeloberfläche ist der gleichmässige Druck p, somit wäre

$$A = -\frac{p}{2K(1 + 3\Theta)}.$$

Es sollte aber A lineare Function von t sein, also kann die gleichmässig zunehmende Compression nur stattfinden, wenn der Druck gleichmässig vermehrt wird.

Wir wollen nun zusehen, ob ein derartiger Vorgang auch thermodynamisch möglich ist. Die hierher gehörige Gleichung 18) giebt zunächst

$$\bar{k}\,\Delta\vartheta = \mu\left[Jc_v\,\frac{d\vartheta}{dt} + (Jc_\vartheta - p)\,\frac{dv}{dt}\right] + p\,\frac{\partial\sigma}{\partial t}.$$

Nun ist aber bis auf Grössen zweiter Ordnung $\frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t}$ und weiter $\frac{\partial\sigma}{\partial t} = \mu\,\frac{\partial v}{\partial t}$, somit

$$\bar{k}\,\Delta\vartheta = \mu\left(Jc_v\,\frac{d\vartheta}{dt} + Jc_\vartheta\,\frac{\partial v}{\partial t}\right).$$

ϑ wird selbstverständlich auch nur von r abhängen, so dass wir erhalten

$$\bar{k}\,\frac{\partial^2(r\vartheta)}{\partial r^2} = \mu r\left(Jc_v\,\frac{d\vartheta}{dt} + Jc_\vartheta\,\frac{\partial v}{\partial t}\right).$$

Da $\frac{\partial\sigma}{\partial t}$ von t unabhängig ist, muss es auch $\mu\,\frac{\partial v}{\partial t}$ sein, v selbst ist aber nach t eine Exponentialfunction $v = fe^{-\alpha t}$. Damit wird

$$\bar{k}\,\frac{\partial^2(r\vartheta)}{\partial r^2} = Jr\left(\frac{1}{f}\,c_v\,e^{+\alpha t}\,\frac{d\vartheta}{dt} - \alpha c_\vartheta\right).$$

f und α sind von r unabhängig. Diese Gleichung weiter zu behandeln, ist nicht schwer. Ich nehme jedoch an, die Compression geschehe so langsam, dass die Temperatur sich immer in dem ganzen Körper ausgleicht. Wir haben dann

$$\frac{d\vartheta}{dt} = f\frac{c_\vartheta}{c_v}\alpha e^{-\alpha t}.$$

Sei ϑ_0 der Werth von ϑ bei Beginn der Compression, so wird

$$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{c_\vartheta}{c_v} f(1 - e^{-\alpha t}).$$

Nun sollte die Compression adiabatisch vor sich gehen, das heisst es sollte

$$c_v \Delta\vartheta + c_\vartheta \Delta v = 0$$

sein. Ersetzen wir $\Delta\vartheta$ durch $\vartheta - \vartheta_0$, Δv durch $v - v_0$, so wäre demnach

$$c_v(\vartheta - \vartheta_0) + c_\vartheta(v - v_0) = 0,$$

und diese Gleichung ist identisch erfüllt durch die angenommenen Werthe für $\vartheta - \vartheta_0$ und $v - v_0$. Der Vorgang ist also thermodynamisch möglich und die experimentelle Ermittelung einer der Grössen $\vartheta - \vartheta_0$ oder $v - v_0$ genügt, um alle anderen Grössen zu bestimmen. Der Vorgang ist auch möglich, wenn der Körper die Wärme fast gar nicht leitet, alsdann ist die adiabatische Bedingung für jeden Theil des Körpers erfüllt, nicht bloss für den ganzen Körper. Zugleich zeigt sich, dass der Vorgang durch Beobachtung der Volumen- und Temperaturänderung das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen c_v und c_ϑ zu ermitteln gestattet, wie andere adiabatische Vorgänge das der Wärmen c_v, c_p.

Die allgemeinen Gleichungen gelten aber nur für krystallinische Substanzen und für solche amorphe, welche sich weit genug vom plastischen Zustande befinden. Bei plastischen Körpern wird man die X_x, X_y u. s. f. zusammensetzen aus den Werthen, welche für feste Körper gelten und den für Flüssigkeiten angenommenen. In diesem Falle darf man auch nicht mehr allgemein $\frac{du}{dt}$, $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dw}{dt}$ durch $\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}$, $\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2}$, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2}$ ersetzen, sondern durch $\frac{d^2\xi}{dt^2}$, $\frac{d^2\eta}{dt^2}$, $\frac{d^2\zeta}{dt^2}$, und es ist auch nicht mehr $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)$ u. s. f.

Die allgemeinen Gleichungen hinzuschreiben, hat keine Schwierigkeit, es ist aber mit ihnen nicht viel anzufangen. Gleichwohl ist es physikalisch nicht eigentlich zulässig, die Abhängigkeit der Druckcomponenten von den relativen Geschwindigkeiten ganz zu vernachlässigen. Diese Vernachlässigung bedeutet, dass in festen Körpern

Reibung nicht vorhanden ist, und so werden auch in der That feste Körper vielfach definirt (S. 227). Aber der Erfahrung entspricht das nicht vollständig.

Dazu kommt noch ein Umstand, der die gewöhnlichen Annahmen der Elasticitätslehre für die Druckcomponenten als unzureichend erscheinen lässt, nämlich die sogenannte elastische Nachwirkung. Man versteht darunter bekanntlich die Erscheinung, dass Substanzen der Einwirkung von deformirenden Kräften nicht sofort in vollem Umfange folgen, sondern allmählich, und dass, wenn diese Kräfte zu wirken aufgehört haben, die Substanzen auch nicht sofort ihre Gleichgewichtslage annehmen, sondern ebenfalls allmählich. Die Versuche Wilhelm Weber's und nach ihm einer grossen Zahl von Physikern haben über diese Erscheinung gut aufgeklärt. Sie macht sich auch geltend, wenn Körper durch Erwärmung gedehnt werden oder gedehnt waren. So zieht sich eine Thermometerkugel, die bei ihrer Herstellung hoher Temperatur hat unterworfen werden müssen, Jahrzehnte nach ihrer Fertigstellung noch zusammen, so dass der Nullpunkt immer höher steigt — bei manchen Thermometern um einen Grad und noch mehr. Andererseits zeigt ein Thermometer, wenn es in eine von seiner Temperatur abweichende Temperatur gebracht wird, diese nicht sofort richtig an, sondern allmählich, indem das Thermometergefäss sich nur allmählich dehnt oder zusammenzieht. Die aus diesen Erscheinungen nothwendige Nachwirkungscorrection bei thermometrischen Ablesungen ist bekannt genug. Der unserer Wissenschaft so früh entrissene Pernet hat die Regeln dafür gelehrt, die in alle Handbücher der Physik übergegangen sind. Thermische Nachwirkung und elastische Nachwirkung sind im Wesen nicht verschieden. Es folgt aus ihnen, dass die momentane Gestalt und Grösse der Körper von ihrer ganzen Vorgeschichte abhängt, nicht bloss von dem augenblicklichen Zustande.

Die Nachwirkung wirkt, wie die Reibung, dämpfend auf die Deformationsbewegungen (z. B. die Schwingungen) der Körper. Sie sind von einander in der Beobachtung kaum zu trennen.

Die Reibung berücksichtigen wir, wie schon bemerkt, durch Erweiterung der Ausdrücke für die Druckcomponenten unter Hinzunahme von Gliedern, welche den Geschwindigkeiten Rechnung tragen. Bezeichnet man den partiellen Differentialquotienten einer der Grössen x_x, x_y, ... nach der Zeit durch Accentuiren des betreffenden Symbols, mit f irgend eine lineare homogene Function der x_x, x_y, ..., mit f' eine andere lineare homogene Function der x'_x, x'_y, ..., so wäre hiernach zu setzen

$$20)\quad \begin{cases} X_x = f_{xx} + f'_{xx}, & Y_y = f_{yy} + f'_{yy}, & Z_z = f_{zz} + f'_{zz}, \\ X_y = f_{xy} + f'_{xy}, & Y_z = f_{yz} + f'_{yz}, & Z_x = f_{zx} + f'_{zx}. \end{cases}$$

Die Indices bedeuten, dass die Constanten der Functionen andere und

andere Werthe haben können. Diese Ausdrücke wären in die Bewegungsgleichungen und in die thermodynamische Gleichung einzuführen, und es ist sofort zu sehen, dass die letztere Quadrate und Producte der x'_x, x'_y, ... enthält, wie das ja bei Berücksichtigung der Reibung als einer nicht umkehrbaren Erscheinung nothwendig ist. In solcher Annahme besteht auch die Theorie W. Voigt's über die innere Reibung der festen Körper [1]), und sie dürfte auch für die plastischen Substanzen genügen. Die Constanten der Functionen f' — wie die der Functionen f, an Zahl 36 — sind die Reibungsconstanten. Sie lassen sich in ganz derselben Weise behandeln wie die Constanten der Functionen f, weshalb auf die Lehrbücher über Elasticität zu verweisen ist. Für isotrope Körper haben wir zwei Reibungsconstanten wie zwei Elasticitätsconstanten, erstere entsprechen den beiden Reibungsconstanten für Flüssigkeiten und Gase.

Die Reibung macht sich bei festen Körpern, wie erwähnt, in einer Dämpfung der Schwingungen bemerkbar. Sieht man von dem Einfluss der Nachwirkung ab, so kann man die beiden Reibungsconstanten isotroper Substanzen aus der Beobachtung der Biegungsschwingung und der Torsionsschwingung ermitteln. Man hat dann einen Biegungs- Reibungscoëfficienten und einen Torsions - Reibungscoëfficienten. W. Voigt [2]) hat diese Coëfficienten dividirt durch entsprechende Elasticitätscoëfficienten für mehrere Substanzen bestimmt. Nennt man die Grössen, denen sie hiernach proportional sind, für die Biegung β, für die Torsion τ, so findet man:

Substanz	$\beta \times 10^6$	$\tau \times 10^6$
Phosphorbronze	37,5	4,7
Messing	23,8	2,0
Kupfer	26,2	8,2
Nickel	49,7	16,3

Bei Kupfer und Nickel entspricht auch die Erfahrung der Theorie sowohl für Biegung als für Torsion, bei Bronze und Messing wenigstens für Biegung. Bei anderen noch untersuchten Metallen wie Gussstahl, Aluminium, Gusseisen, Cadmium und anderen genügte die Theorie nicht. W. Voigt schliesst aus seinen Beobachtungen, dass bei diesen Metallen die elastische Nachwirkung den Haupteinfluss ausübt.

Die Zahlen für Biegung sind weit erheblicher als die für Torsion, das bedeutet, dass die aus der Reibung folgenden normalen Druckcomponenten X'_x, Y'_y, Z'_z grösser sind als die tangentialen X'_y, Y'_z, Z'_x. Daraus schliesst W. Voigt, dass Reibung und Nachwirkung auch bei

[1]) Abh. der Kgl. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen, Bd. 36 (1890).
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 50, S. 671 ff.

allseitiger Compression sehr bedeutend sind, was für die Beurtheilung molekularer Theorieen sehr wichtig ist (S. 286).

Für die elastische Nachwirkung hat man sehr viele Theorieen, ohne dass eine von ihnen vollständig befriedigte. Ein Theil dieser Theorieen schliesst sich unmittelbar an die Thatsachen an, andere machen von molekularkinetischen Anschauungen Gebrauch.

Hier ist nur das Hervorragendste zu erwähnen. W. Weber bezog sich auf einen bestimmten Versuch, in welchem er das allmähliche Verschwinden der einmal hervorgebrachten Verlängerung eines Fadens beobachtete. Ist t die Zeit nach Aufhebung der Spannung des Fadens, so setzt er für die noch vorhandene durch Nachwirkung erklärte Verlängerung x

$$21_1) \qquad \frac{dx}{dt} = a x^m,$$

woraus folgt

$$22) \qquad x = A\,(t + B)^{-\frac{1}{m-1}}.$$

A und B sind Constanten.

An Stelle der Weber'schen Gleichung setzte F. Kohlrausch[1])

$$21_2) \qquad \frac{dx}{dt} = -\alpha \frac{x}{t^n},$$

$$23) \qquad x = C e^{\frac{\alpha}{n-1} t^{-(n-1)}}.$$

Diese Gleichung soll auch zur Darstellung der noch nachgebliebenen Torsion eines Drahtes zur Zeit t, nachdem die tordirende Kraft, und der nachgebliebenen Biegung, nachdem die biegende Kraft aufgehört hat zu wirken, dienen, und α zeigte sich als abhängig von der Dauer der ursprünglichen Torsion, was zu erwarten stand, da diese Dauer eben die „Vorgeschichte" darstellt, von welcher das nachherige Verhalten des Drahtes abhängig ist. Bei einem tordirten Silberdraht betrug die Zahl n für kurze Torsionsdauer 1, so dass zuerst $x = Ct^{-\alpha}$ war, für längere Torsionsdauer war n kleiner und nahm mit wachsender Torsionsdauer stetig ab. Auch die Grösse α nahm ab, und zwar in dem betreffenden Falle ebenso wie n, so dass $n - \alpha$ constant war. Ausserdem hängt die Nachwirkung ab von der Grösse der ursprünglichen Torsion.

An einem tordirten Glasfaden fand Kohlrausch für den Ablauf der Nachwirkung gemäss seiner Formel in einem Falle

$$x = 0{,}8970 + 0{,}040\,54\; e^{-0{,}352\,72\, t^{+\frac{1}{4}}}$$

[1]) Pogg. Ann., Bd. 119, S. 337 und an anderen Stellen.

x bedeutet hier das zur Zeit t nach Herstellung der Torsion vorhandene Drehungsmoment. Wie genau diese Formel die Beobachtungen wiedergiebt, zeigt folgende Zusammenstellung:

t	x		t	x	
Minuten	beobachtet	berechnet	Minuten	beobachtet	berechnet
1,25	0,9247	0,9249	35	0,9145	0,9142
1,92	9238	9238	50	9138	9129
2,50	9231	9230	110	9120	9099
3,32	9218	9217	160	9079	9086
5,25	9211	9208	206	9071	9077
7,58	9197	9196	300	9054	9063
9,67	9188	9188	452	9051	9050
12,00	9181	9180	1310	9042	9019
18,00	9168	9166	1780	8995	9011
25,00	0,9154	0,9154	2760	0,8995	0,9001

Ich führe die Formel an auch wegen des Exponenten von t, der anscheinend überhaupt gleich $^1/_4$ angesetzt werden darf. Die dauernde Untersuchung des Volumens eines Glaskörpers, der eine noch von der Anfertigung herrührende thermische Nachwirkung aufwies, ergab mir eine Formel ganz derselben Art. Es fand sich, wenn t in Tagen gemessen wird, für dieses Volumen V in Cubikcentimeter

$$V = 190{,}238\,41 + 0{,}025\,510\; e^{-0{,}243\,56\; t^{+\frac{1}{4}}}$$

und damit folgende Zusammenstellung:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

C. Pulfrich hat die Formeln von F. Kohlrausch für die Längsnachwirkung von Kautschukfäden geprüft und zwar die für $n = 1$. Für gespannte Fäden findet er die Grösse α abhängig von der Spannung, und zwar nimmt α mit wachsender Spannung ab; von 0,25 kg Spannung bis 7 kg fiel α in einem von ihm ausgeführten Versuche von 0,182 auf 0,121. Ebenso nimmt α ab mit wachsender Dauer der voraufgegangenen Belastung. In einem Versuche war $\alpha = 0{,}86$, wenn die voraufgegangene Belastung $^1/_4$ Minute, und nur 0,17, wenn sie 15 Tage gedauert hatte. Das stimmt mit den Ergebnissen von Kohlrausch überein.

Sehr bemerkenswerth ist die Angabe Pulfrich's, dass das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation $\left(\text{der Grösse } \frac{1}{n}, \text{ S. } 208\right)$ von den Nachwirkungserscheinungen unabhängig sein soll.

Neesen[1]) nimmt an, dass in jedem festen Körper die Molekeln durch

[1]) Pogg. Ann., Bd. 157, S. 597.

Datum	Beobachtetes Volumen für 0° in Milliliter	Abweichung gegen die Berechnung in Milliliter
17. Februar 1882	190,3027	— 0,0007
17. „ „	190,3023	— 0,0011
18. „ „	190,3023	— 0,0010
20. „ „	190,3027	+ 0,0012
20. „ „	190,3014	— 0,0001
2. März „	190,2979	— 0,0014
3. „ „	190,2988	— 0,0004
6. „ „	190,2944	— 0,0044
26. „ „	190,2966	— 0,0007
26. „ „	190,2979	+ 0,0006
27. „ „	190,3018	+ 0,0045
27. „ „	190,3014	+ 0,0041
30. „ „	190,2961	— 0,0010
30. „ „	190,2988	+ 0,0017
30. „ „	190,2988	+ 0,0017
5. April „	190,2961	— 0,0007
5. „ „	190,2961	— 0,0007
6. „ „	190,2984	+ 0,0016
6. „ „	190,2979	+ 0,0011
6. „ „	190,2997	+ 0,0029
7. „ „	190,2970	+ 0,0003
9. August „	190,2931	— 0,0008
9. „ „	190,2935	— 0,0004
9. „ „	190,2931	— 0,0008
10. „ „	190,2948	+ 0,0009
10. „ „	190,2957	+ 0,0018
30. „ 1883	190,2914	— 0,0012
31. „ „	190,2883	— 0,0029
31. „ „	190,2900	+ 0,0002

die molekularen Kräfte und die Stösse in Schwingungen um bestimmte Gleichgewichtslagen erhalten werden. Tritt nun eine deformirende Kraft in Wirkung, so werden die Molekeln gezwungen, eine neue Gleichgewichtslage einzunehmen. Dieses aber kann nicht so bald geschehen, weil Zeit erforderlich ist, damit die molekularen Stösse sich so ausgleichen, dass wieder dauernde Schwingungen um die neue Gleichgewichtslage möglich sind. Dadurch sind die Nachwirkungserscheinungen bedingt. Zur Aufrechterhaltung einer Deformation sind also erforderlich: 1. die schliesslich nach Verlauf einer sehr langen Zeit nöthige Kraft, 2. eine im Anfang und während der Deformation den Einfluss der unregelmässig auf einander folgenden Molekularstösse überwindende Kraft, 3) eine Kraft, welche die zweite mehr und mehr vermindert und schliesslich ganz aufhebt.

Setzt man $\alpha + \beta + \gamma = \sigma$, so ist für die Componente N_x die erste Kraft $\lambda_1 \sigma + 2\lambda_2 \alpha$. Die zweite wird als Function dieser ersten angesehen, also gleich $\lambda_1 \varphi(\sigma) + 2\lambda_2 \psi(\alpha)$ gesetzt, die dritte soll die Form eines Integrals haben, das sich vom Beginn der Deformation bis zum betrachteten Zeitmomente erstreckt, und sie muss dann sein $-\int_0^t \chi(t)[\lambda_1 \varphi(\sigma) + 2\lambda_2 \psi(\alpha)]\,dt$. Da sie zuletzt die zweite aufheben soll, ergiebt sich als Bedingung für die Function χ

$$\int_0^\infty \chi(t)\,dt = 1.$$

Neesen kommt in seiner Theorie zu einer Formel

24) $$x = C_1 e^{-\beta_1 t} + C_2 e^{-\beta_2 t}$$

und später für die Darstellung der Längsnachwirkung eines Kautschukfadens zu

25) $$x = \frac{C}{log\,(a + t)}.$$

O. E. Meyer [1]) ging in seiner ersten Theorie von der Ansicht aus, dass die Nachwirkungserscheinungen eine Folge der inneren Reibung seien. Demnach stellte er die Druckcomponenten dar als lineare Functionen der relativen Verschiebungen und der relativen Geschwindigkeiten (wie später W. Voigt). Diese Theorie braucht dem Obigen zu Folge nicht mehr dargelegt zu werden und konnte der Erfahrung nicht entsprechen.

Die zweite Theorie O. E. Meyer's [2]) ist an sich gerade für uns von Interesse. Für den einfachen Fall der Deformationsbewegung in einer einzigen Richtung haben wir

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = a \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2},$$

woselbst a die in Betracht kommende Elasticitätsconstante ist. Multiplicirt man mit $\frac{\partial \xi}{\partial x}$, so wird

$$\mu \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{a}{2}\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^2\right].$$

Die Grösse rechts innerhalb der Klammer ist Früherem zu Folge die Arbeit der elastischen Druckkraft, als solche vermehrt sie O. E. Meyer um die Wärme Q der Substanz und erhält so

26_1) $$\mu \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{a}{2}\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^2 + J Q\right].$$

[1]) Pogg. Ann., Bd. 151, S. 108; Bd. 154, S. 358.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 5, S. 249.

Nun kann eine Ungleichmässigkeit der Temperaturvertheilung nur durch die verschiedene Geschwindigkeit der Bewegungen in den einzelnen Schichten des Körpers, etwa in Folge von Reibung, entstehen. Deshalb setzt O. E. Meyer

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = b \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\mu}{2}\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)^2\right]$$

und bekommt so

$$\mu \frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = a \frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + b\mu \frac{\partial \xi}{\partial t}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial t},$$

oder vervollständigt durch Hinzufügung eines der Reibung unmittelbar Rechnung tragenden Gliedes

$$26_2) \quad \mu \frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = a \frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + b\mu \frac{\partial \xi}{\partial t}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial t} + c \frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^3 \xi}{\partial x^2 \partial t}.$$

Dass diese Theorie nicht genügt, die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung darzustellen, lehrt schon die Differentialgleichung selbst; wir schliessen deshalb, dass die Nachwirkung nicht durch Reibungserscheinungen und durch dadurch hervorgebrachte Wärmeungleichheiten veranlasst sein kann. Dass die Wärme bei den Nachwirkungen überhaupt keine Rolle spielt, zu schliessen, wäre aber voreilig. Wahrscheinlich ist sie von Bedeutung, nicht allein in Folge örtlicher, sondern auch in Folge zeitlicher Ungleichheiten.

Warburg[1]) sieht die Nachwirkung als eine Folge der unrunden Gestalt der Molekeln an. Die Druckcomponenten an einer Molekel hängen dann ab von der Lage dieser Molekel, also von der Richtung ihrer Hauptträgheitsaxen. Sind die Richtungscosinus dieser Hauptträgheitsaxen mit Bezug auf das Coordinatensystem x, y, z: α', β', γ'; $\alpha'', \beta'', \gamma''$; $\alpha''', \beta''', \gamma'''$, bedeuten ferner $k^2 + \lambda^2$, $\lambda^2 + \mu^2$, $\mu^2 + k^2$ die Hauptträgheitsmomente der Masseneinheit einer Molekel mit Bezug auf ihre Hauptträgheitsaxen und setzt man

$$\begin{aligned}
N_0 &= (k' - 2k)(k^2 + \lambda^2 + \mu^2),\\
N' &= 2(3k + k')(\alpha'^2 k^2 + \beta'^2 \lambda^2 + \gamma'^2 \mu^2),\\
N'' &= 2(3k + k')(\alpha''^2 k^2 + \beta''^2 \lambda^2 + \gamma''^2 \mu^2),\\
N''' &= 2(3k + k')(\alpha'''^2 k^2 + \beta'''^2 \lambda^2 + \gamma'''^2 \mu^2);\\
T' &= 2(3k + k')(\alpha' \alpha'' k^2 + \beta' \beta'' \lambda^2 + \gamma' \gamma'' \mu^2),\\
T'' &= 2(3k + k')(\alpha' \alpha''' k^2 + \beta' \beta''' \lambda^2 + \gamma' \gamma''' \mu^2),\\
T''' &= 2(3k + k')(\alpha'' \alpha''' k^2 + \beta'' \beta''' \lambda^2 + \gamma'' \gamma''' \mu^2),
\end{aligned}$$

so ergiebt sich nach bekannten Entwickelungen von Cauchy und Poisson für die potentielle Energie der ganzen isotropen Substanz auf eine Molekel

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 5, S. 232 ff.

$$27)\quad W = 5kN_0 + N_0(x_x + y_y + z_z) + N'x_x + N''y_y + N'''z_z + T'x_y + T''x_z + T'''y_z.$$

Die Druckcomponenten sind die Differentialquotienten nach den x_x, x_y u. s. f. Die Nachwirkungserscheinungen sollen durch den Theil von W verursacht sein, welcher von der Richtung der Hauptträgheitsaxen abhängt, also durch den von den N und T bestimmten. Diese Axen würden sich nur allmählich in die durch die Kräfte erforderte Lage drehen und nur allmählich in ihre ursprüngliche Lage zurückkehren. Die Theorie hat offenbar Aehnlichkeit mit der Molekulartheorie der Magnetisirung, wie sie von W. Weber und Maxwell ausgebildet worden ist, und in der That erinnern die Erscheinungen der Magnetisirung vielfach an die der Nachwirkung. Indessen bietet sie der Vorstellung mannigfache Schwierigkeiten. Auch ist ein sehr gewichtiger Einwand gegen diese Theorie von W. Voigt geltend gemacht. Bei allseitig völlig gleichem Druck kann eine Drehung der Molekeln nicht wohl angenommen werden. Die Erfahrung lehrt aber, dass auch in diesem Falle sehr bedeutende Nachwirkung vorhanden ist (S. 281).

Die Boltzmann'sche Theorie[1]) ist, wie ihr Urheber selbst bemerkt hat, lediglich ein Ausdruck für die Thatsache, dass die Elasticitätserscheinungen von den voraufgegangenen Zuständen mit abhängen. Sei ein rechtwinkliges Parallelepiped nach allen Richtungen senkrecht zu seinen Flächen gedehnt, die Dehnung der Längeneinheit in Richtung der Kanten, welche den Coordinatenaxen parallel laufen sollen, betrage α, β, γ; ferner seien λ_1, λ_2 die schon benutzten Lamé'schen Elasticitätsconstanten für isotrope Körper, dann sind die Druckkräfte senkrecht zu den Flächenpaaren des Parallelepipeds, je nachdem diese Flächen senkrecht zur x-, y- oder z-Axe verlaufen, abgesehen von der Erscheinung der elastischen Nachwirkung, für die Flächeneinheit

$$N_x = \lambda_1(\alpha + \beta + \gamma) + 2\lambda_2\alpha,$$
$$N_y = \lambda_1(\alpha + \beta + \gamma) + 2\lambda_2\beta,$$
$$N_z = \lambda_1(\alpha + \beta + \gamma) + 2\lambda_2\gamma.$$

Boltzmann nimmt nun an, dass bei Vorhandensein einer Nachwirkung diese Kräfte nicht bloss von den momentanen Dehnungen abhängen, sondern auch von den voraufgegangenen, und zwar soll die Kraft, welche zur Hervorbringung einer Deformation nach einer bestimmten Richtung erforderlich ist, geringer sein, wenn dieser Deformation eine andere im gleichen Sinne schon voraufgegangen ist. Der Einfluss gleicher voraufgegangener Deformationen soll sich mit wachsender Zeit abschwächen. Ebenso soll er um so geringer sein, je kürzere Zeit die voraufgegangene Deformation selbst gedauert hat.

Sei also α_τ eine Dehnung in Richtung der x-Axe zur Zeit τ, diese

[1]) Pogg. Ann., Ergbd. 7, S. 624 ff.

Dehnung habe die Zeit $d\tau$ gedauert; die Dehnung α erfolge zur Zeit t, so wird der Einfluss jener Dehnung α_τ proportional α_τ, $d\tau$, und einer Function $\psi(t-\tau)$ sein, welche mit wachsendem Argument abnimmt. Hiernach setzt Boltzmann an

$$28_1) \quad N_x = \lambda_1(\alpha+\beta+\gamma) - 2\lambda_2\alpha - \int_0^\infty [\varphi(t-\tau)(\alpha_\tau+\beta_\tau+\gamma_\tau) - 2\psi(t-\tau)\alpha_\tau]\, d(t-\tau)$$

oder für $t-\tau = w$

$$28_2) \quad N_x = \lambda_1(\alpha+\beta+\gamma) - 2\lambda_2\alpha - \int_0^\infty [\varphi(w)(\alpha_{t-w}+\beta_{t-w}+\gamma_{t-w}) - 2\psi(w)\alpha_{t-w}]\, dw$$

und entsprechend für N_y, N_z.

Wegen der weiteren Behandlung der Gleichungen ist auf die Originalabhandlung zu verweisen. Dass sie der Erfahrung sich zum Theil anpassen, ist schon nach ihrer Ableitung zu erwarten, da sie ein Ausdruck eines Theiles der Erfahrung sind [1]). Sie sind oft und eingehend geprüft worden [2]). In mancher Beziehung scheinen sie der Erfahrung noch nicht zu entsprechen.

Boltzmann's Theorie ist von Maxwell etwas umgedeutet worden. Denkt man sich nämlich die α_{t-w}, β_{t-w}, γ_{t-w} nach dem Taylor'schen Satz in eine Potenzreihe nach w entwickelt, so kommt offenbar die Boltzmann'sche Theorie darauf hinaus, dass man setzt

$$29) \quad N_x = A_1(\alpha+\beta+\gamma) + A_2\frac{\partial}{\partial t}(\alpha+\beta+\gamma) + A_3\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\alpha+\beta+\gamma) + \cdots - 2B_1\alpha - 2B_2\frac{\partial\alpha}{\partial t} - 2B_3\frac{\partial^2\alpha}{\partial t^2} - \cdots$$

Die A und B sind Functionen von w, $\varphi(w)$ und $\psi(w)$. Diese Darstellung bezieht sich unmittelbar auf die betreffende Zeit der Deformation selbst und sie würde nur besagen, dass die Druckkräfte nicht allein von den Dilatationen, sondern auch von deren Differentialquotienten nach der Zeit abhängen. Indessen ist Boltzmann's Theorie viel weitreichender als diese, denn letztere setzt voraus, dass die Grössen α, β, γ stetige Functionen der Zeit sind, was nur in besonderen Fällen zutreffen wird. Sie bezieht sich nur auf Verhältnisse in einem stetig fortgesetzten Versuch, ignorirt aber solche Versuche, die durch Zwischenräume getrennt sind. Auch ist die Boltzmann'sche ursprüngliche Theorie viel klarer.

Maxwell selbst nimmt an, dass die Nachwirkung darauf beruhe, dass die Druckkräfte und Zugkräfte Associationen und Dissociationen der Molekeln bewirken, die sich nur allmählich entwickeln.

---

[1]) Vergl. auch die Ableitung von Riecke, Wiedem. Ann., Bd. 20, S. 484.
[2]) Winkelmann's Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 327 ff.

Endlich habe ich noch eine Theorie von Wiechert [1]) zu erwähnen, deren Bedeutung aus dem vom Urheber selbst gewählten Beispiel erhellt. Es handele sich um die Längsdehnung eines Fadens. Hat eine Spannung gewirkt, so entspricht die momentane Länge nicht genau der Spannung, sondern ist in Folge der elastischen Nachwirkung geringer, als sie nach der Grösse der Spannung sein sollte. Wird also der Faden in seiner Länge l festgehalten, so zeigt sich die elastische Nachwirkung darin, dass die Spannung nunmehr immer kleiner wird. Die einfachste Annahme wäre, dass die Aenderung der Nachwirkungsspannung dieser selbst proportional ist, alsdann hätten wir

$$30_1) \qquad \frac{ds}{dt} = -\alpha s, \qquad s = s_0 e^{-\alpha t}.$$

Das entspräche gewissen Formeln Neesen's, die Grösse $\frac{1}{\alpha}$ käme der Maxwell'schen Relaxationszeit (S. 93) gleich. Da diese Formeln jedoch der Erfahrung nicht genügen, nimmt Wiechert an, „dass in dem Faden mehrere Zustandsänderungen mit verschiedenen Relaxationszeiten gleichzeitig neben einander vor sich gehen". Die Gleichung für die Spannungsänderung wird also

$$30_2) \qquad s = \sum s_k, \quad \frac{ds_k}{dt} = -\alpha_k s_k, \quad s_k = (s_0)_k e^{-\alpha_k t},$$

$$s = \sum (s_0)_k e^{-\alpha_k t}.$$

Auch in dieser Erweiterung kommt man auf Neesen's Formel, wenn man zwei Glieder von der Summe nimmt. Finden Längenänderungen statt, so setzt Wiechert auch jetzt noch die Nachwirkungsspannung $s = \Sigma s_k$. Aber für die Aenderung dieser Spannung nimmt er an, dass sie grösser sei als vorher, was der Erfahrung entspricht, und zwar setzt er nun

$$31) \qquad \frac{ds}{dt} = -\alpha_k s_k - \beta_k \frac{dl}{dt}.$$

Er vergrössert sie also um die Aenderung der Länge.

Ganz ebenso wird verfahren, wenn es sich um allgemeine Deformationen handelt; die Druckcomponenten erscheinen in der obigen Form, nur steht statt $\beta_k \frac{dl}{dt}$ eine lineare Function der relativen Verschiebung. Nach Integration erscheint also irgend eine Druckcomponente F zur Zeit t in der Form

$$32) \qquad F = \sum \beta_k \int_{t_0}^{t} e^{-\alpha(t-\tau)} dp + \gamma e^{-\alpha(t-t_0)}.$$

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 50, S. 335 ff

p ist eine der Verschiebungscomponenten und muss als Function der Zeit τ bekannt sein, die α, β und γ variiren von Componente zu Componente. Das kommt zum Theil auf die Boltzmann'sche Theorie hinaus, der gegenüber sie specialisirter ist. Ihr Urheber weist nach, dass sie sich der Erfahrung ganz gut anpasst.

Der Verfasser dieses ist zu ähnlichen Formeln, wenigstens für besondere Fälle gelangt, wie die vorstehenden, indem er von der Ansicht ausging, dass die Nachwirkungserscheinungen wesentlich der gegenseitigen Beeinflussung des Deformationsvorganges und der Wärmeverbreitung ihre Entstehung verdanken. Da jede Deformation mit Temperaturänderungen verbunden ist, und andererseits Temperaturänderungen Deformationen bewirken, müssen für beide simultane Differentialgleichungen bestehen, und weil die Deformationen sich anders verbreiten wie die Temperaturänderungen, können erstere auch nicht den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen entsprechen. Die Differentialgleichungen abzuleiten ist nicht schwer, sie zu integriren gelingt nicht einmal in den einfachsten Fällen, zumal noch, wenn bei der Wärmeverbreitung auch die Ausstrahlung zu berücksichtigen ist. Ich sehe daher davon ab, auch diese Theorie darzustellen. Meines Erachtens kommt bei der Nachwirkung überhaupt nicht bloss ein Umstand in Frage, wahrscheinlich giebt es mehrere Gründe für Nachwirkungserscheinungen.

Auch darauf ist noch hinzuweisen, dass eine Theorie der Nachwirkung doch eigentlich auf den Eigenschaften der festen Körper aufgebaut sein müsste. In dieser Hinsicht genügt thatsächlich nur Neesen's Theorie, denn ihre Grundannahme bestimmter Schwingungscentra für die Molekeln betrifft gerade feste Körper.

Als rein mathematische Theorie dürfte die Boltzmann'sche allen anderen vorzuziehen sein, zumal sie sich mit Leichtigkeit sehr verallgemeinern lässt.

Von Einzelheiten, die Nachwirkung betreffend, ist hier nur Folgendes hervor zu heben.

Kohlrausch bereits hat gefunden, dass die Nachwirkung in sehr hohem Grade von der Temperatur abhängt. Ist eine Nachwirkungserscheinung eingeleitet, so läuft sie rascher ab, wenn die Temperatur erhöht wird; gleiche Deformationen werden deshalb zu Anfang bei höherer Temperatur grössere Nachwirkungen in gleichen Zeiten geben. Die Constanten seiner Formeln sind darum auch von der Temperatur abhängig [1]). In seiner Nachwirkungsformel $x = Ct^{-\alpha}$ fand er für die Nachwirkung bei Silberdraht nach Torsion C proportional der um 21,5° vermehrten Temperatur in Graden Celsius, so dass C sich ganz gewaltig mit der Temperatur ändern würde. α dagegen erwies sich fast constant.

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 128.

Die elastische Nachwirkung kann man als der Deformation selbst proportional ansehen. Die thermische dagegen, veranlasst durch Temperaturerhöhung, ist proportional dem Quadrate der Temperatur. Dieses Pernet'sche Gesetz hat sich gut bewährt.

Substanzen mit starker elastischer Nachwirkung haben in der Regel auch bedeutende thermische Nachwirkung.

Nachwirkungen beeinflussen sich gegenseitig unabhängig von ihrer Richtung, also beeinflussen Torsionen auch die Biegungsnachwirkung u. s. f. [1]).

Mit der Nachwirkung nicht zu verwechseln ist die unvollkommene Elasticität der Substanzen. Die letztere bewirkt nach Deformationen dauernde Aenderungen der Körper. Vollkommen elastische Körper giebt es nicht in der Natur, sondern nur mehr oder weniger vollkommene. Demnach gehören auch die Vorgänge bei elastischen Deformationen, streng genommen, zu den nicht umkehrbaren. Ich werde diese Vorgänge in einem anderen Capitel behandeln und dort auf diesen Gegenstand zurückkommen.

An dieser Stelle habe ich noch mit einigen Worten die Wärmeleitung der festen Substanzen zu berühren.

Die Wärmeleitung dieser Substanzen schwankt in viel weiteren Grenzen, als die der Flüssigkeiten oder Gase. So ist die Wärmeleitung des Silbers mehr als zehntausend Mal so gross, wie die des Holzes. Bekannt ist, dass Wärmeleitung und Elektricitätsleitung, mindestens bei Metallen, parallel gehen. Zur Temperatur verhält sich die Wärmeleitungsfähigkeit verschieden bei den verschiedenen Substanzen, bei einigen wächst sie mit wachsender Temperatur, bei anderen fällt sie. So haben wir nach Lorenz' Bestimmungen in C. G. S.

Substanz	Leitungscoëfficient	
	bei 0°	bei 100°
Kupfer	0,7198	0,7226
Aluminium	0,3445	0,3619
Messing (gelb)	0,2041	0,2540
Neusilber	0,0700	0,0887
Magnesium	0,3760	0,3760
Cadmium	0,2200	0,2045
Eisen	0,1665	0,1627
Zinn	0,1528	0,1432
Blei	0,0836	0,0764
Antimon	0,0442	0,0396
Wismut	0,0177	0,0174

[1]) Braun in Pogg. Ann., Bd. 159, S. 337.

Die Substanzen sind wie oben angegeben geordnet; bei den vier ersten Metallen wächst der Leitungscoëfficient, bei dem fünften Metall ist er constant, bei den folgenden sechs Metallen nimmt er ab. Indessen widersprechen sich die Resultate vielfach, zumal die Abhängigkeit von der Temperatur in hohem Grade durch die Bearbeitung und von fremden Beimengungen beeinflusst scheint; so zeigt Kupfer, je nach Herkunft und Phosphorgehalt, bald Zunahme, bald Abnahme der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur. In den meisten Fällen hat man die Leitungsfähigkeit als lineare Function der Temperatur darstellen können, in anderen musste eine quadratische benutzt werden.

Die Krystalle leiten die Wärme nach verschiedenen Richtungen selbstverständlich verschieden. Jeannetaz[1]) hat die Regel gefunden,

> dass die Richtung der grössten thermischen Leitungsfähigkeit parallel ist der Richtung der grössten Spaltbarkeit.

Zum Beweis führt er 51 krystallinische Substanzen an, unter denen sich nur 2 befinden, welche der Regel widersprechen, während 5 sich unbestimmt verhalten. Die Krystalle gehören meist dem rhomboëdrischen oder quadratischen System an, nur zwei hexagonale werden namhaft gemacht (Smaragd und Nephelin) und diese gerade verhalten sich unbestimmt. Also ist das Gesetz möglicher Weise auf bestimmte Krystallsysteme einzuschränken.

Beim Uebergang in den flüssigen Zustand ändert sich auch die Leitungsfähigkeit, Barus[2]) findet bei Thymol eine Abnahme von 13 Proc. (S. 99). Grösser scheint die Aenderung für Eis zu sein, dessen Leitungsfähigkeit fast fünf Mal so gross ist wie die des Wassers. Schnee hat jedoch kaum die halbe Leitungsfähigkeit des Wassers.

---

[1]) Grätz, Physik. Revue, Bd. 2, S. 153.
[2]) Daselbst, S. 327 ff.

Zwölftes Capitel.

Thermodynamische Mechanik und nicht umkehrbare Vorgänge.

— — —

Zum besseren Verständniss der ferneren Auseinandersetzungen schalte ich ein Capitel über die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, die thermodynamischen Veränderungen und über die nicht umkehrbaren Vorgänge ein. Die Grundlagen für die zu entwickelnden Lehren sind bereits im ersten Bande im vierten Capitel gegeben.

68. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen.

Sei in der bisherigen Bezeichnungsweise U die innere Energie, W die äussere Energie, S die Entropie eines Systems von der Gesammtmasse M. $M_1, M_2, \ldots, M_k$ mögen die Massen der einzelnen Theile dieses Systems bedeuten, $U_1, U_2, \ldots, U_k$ die inneren, $W_1, W_2, \ldots, W_k$ die äusseren Energieen, $v_1, v_2, \ldots, v_k$ die specifischen Volumina, $\vartheta_1, \vartheta_2, \ldots, \vartheta_k$ die Temperaturen, $p_1, p_2, \ldots, p_k$ die Drucke, alle diese Grössen bezogen auf Masseneinheit und so definirt wie bisher.

Wir haben nach den Gleichungen C) auf Seite 118 des ersten Bandes

$$1) \qquad J \Sigma \vartheta_k M_k \delta S_k = \Sigma M_k \delta U_k + \Sigma M_k \delta W_k$$
$$= \Sigma \delta (M_k U_k) + \Sigma M_k \delta W_k - \Sigma U_k \delta M_k,$$

oder

$$2_1) \qquad \Sigma \delta (M_k U_k) = J \Sigma \vartheta_k \delta (M_k S_k) - \Sigma M_k \delta W_k$$
$$+ \Sigma (U_k - J \vartheta_k S_k) \delta M_k.$$

Die Grösse links ist die Variation der gesammten inneren Energie. Ferner ist

$$U_k - J \vartheta_k S_k = F_k,$$

also

$$2_2) \qquad \delta (M U) = J \Sigma \vartheta_k \delta (M_k S_k) - \Sigma M_k \delta W_k + \Sigma F_k \delta M_k.$$

Die äusseren Energieen mögen den gewöhnlichen Arbeiten gleichmässiger Drucke $p_1, p_2, \ldots, p_k$ entsprechen, so haben wir auch

$$3_1) \quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\,\delta(M_k S_k) - \Sigma p_k M_k \delta v_k + \Sigma F_k \delta M_k,$$

oder

$$3_2) \quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\,\delta(M_k S_k) - \Sigma p_k \delta(M_k v_k) + \Sigma(F_k + p_k v_k)\delta M_k,$$

also wegen

$$F_k + p_k v_k = \Phi_k,$$

auch

$$3_3) \quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\,\delta(M_k S_k) - \Sigma p_k \delta(M_k v_k) + \Sigma\Phi_k \delta M_k.$$

Ich nenne jetzt die Energieen, Entropieen und Volumina der einzelnen Bestandtheile U_k', S_k', v_k', so wird

$$3_4) \quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\,\delta S_k' - \Sigma p_k \delta v_k' + \Sigma\Phi_k \delta M_k.$$

Gegen umkehrbare Processe besteht nun Gleichgewicht, wenn für jede Variation der inneren Energie, bei der die Entropie unverändert bleibt, jene Variation verschwindet, wenn also zugleich ist

$$4_1) \quad \delta(MU) = 0 \quad \text{und} \quad \delta\Sigma S' = 0.$$

Somit hätten wir

$$4_2) \quad J\Sigma\vartheta_k\,\delta S_k' - \Sigma p_k \delta v_k' + \Sigma\Phi_k \delta M_k = 0$$

zu setzen und zugleich

$$\Sigma\delta S' = 0.$$

Daraus ergiebt sich sofort, dass, wenn wir annehmen

$$5) \quad \begin{cases} \vartheta_1 = \vartheta_2 = \cdots = \vartheta_k, \\ p_1 = p_2 = \cdots = p_k, \\ v_1' + v_2' + \cdots + v_k' = \text{Const.} \end{cases}$$

$$6) \quad \Phi_1 = \Phi_2 = \cdots = \Phi_k$$

wir in allen Fällen, in denen die einzelnen Theile zwar ihre Massen, nicht aber ihre Zusammensetzung ändern, Gleichgewicht haben können, da dann, weil

$$7) \quad \delta M_1 + \delta M_2 + \cdots + \delta M_k = 0$$

ist, überhaupt $\delta(MU) = 0$ wird.

Also kann bei allen physikalischen Vorgängen schliesslich Gleichgewicht eintreten, wenn alle Systemtheile gleichen Druck, gleiche Temperatur und gleiches thermodynamisches Potential (bezogen auf Masseneinheit) haben und die möglichen virtuellen Variationen des Zustandes das Gesammtvolumen unverändert lassen.

Für Systeme aus zwei und drei Phasen kennen wir diese Gleichgewichtsbedingungen bereits (Bd. I, S. 423, 433; dieser Band, S. 263).

Enthält das System einzelne Gruppen von Substanzen, welche Massen nur unter einander austauschen, so dass von Gruppe zu Gruppe Massenumsetzungen nicht stattfinden, so brauchen die thermodynamischen Potentiale nur innerhalb dieser Gruppen für alle Substanzen (bezogen auf Masseneinheit) gleich zu sein; von Gruppe zu Gruppe können sie andere und andere Werthe haben.

Offenbar geht die Ableitung der Bedingungsgleichungen 4) und 5) dahin, dass die drei Theile im Ausdruck 3_4) für die Variation der inneren Energie jeder für sich Null giebt. Aus dem letzten Theile folgt

8) $$\Sigma \Phi_k \delta M_k = 0.$$

Da die δM_k von einander nicht unabhängig sind, sondern der Gleichung $\Sigma \delta M_k = 0$ entsprechen, so führt dieser Theil, wenn nicht alle Φ Null sind, zu der absoluten Gleichung

9) $$\Sigma (\Phi_k + \lambda) \delta M_k = 0,$$

aus der sich dann sofort ergiebt $\Phi_k = -\lambda$, also die Bedingung unter 6). In der, der Lagrange'schen Variationsrechnung entsprechenden, Weise sind also die Gleichungen unter 6) ebenfalls ableitbar, was zu bemerken sich wegen des folgenden empfahl.

Sind die Variationen der Massen $M_1, M_2, \ldots, M_k$ bedingt durch Umsetzungen gewisser Theile von ihnen, etwa indem chemische Veränderungen, Dissociationen, Associationen erfolgen können, so seien $M_1', M_2', \ldots, M_i'$ diese Theile. Diese sind dann für sich unveränderlich, so dass

10) $$\delta M_1' = \delta M_2' = \cdots = \delta M_i' = 0$$

wird. Von M_1' sei enthalten in M_1 die Menge μ_{11}, in M_2 die Menge μ_{21} u. s. f., von M_2' in M_1 die μ_{12}, in M_2 die μ_{22} u. s. f. u. s. f., so haben wir

11)
$$\begin{cases} \delta M_1 = \delta \mu_{11} + \delta \mu_{12} + \delta \mu_{13} + \cdots + \delta \mu_{1i}, \\ \delta M_2 = \delta \mu_{21} + \delta \mu_{22} + \delta \mu_{23} + \cdots + \delta \mu_{2i}, \\ \quad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\ \delta M_k = \delta \mu_{k1} + \delta \mu_{k2} + \delta \mu_{k3} + \cdots + \delta \mu_{ki}, \end{cases}$$

und zugleich

12)
$$\begin{cases} \delta \mu_{11} + \delta \mu_{21} + \cdots + \delta \mu_{k1} = 0, \\ \delta \mu_{12} + \delta \mu_{22} + \cdots + \delta \mu_{k2} = 0, \\ \quad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\ \delta \mu_{1i} + \delta \mu_{2i} + \cdots + \delta \mu_{ki} = 0. \end{cases}$$

Wir haben nun abermals die Gleichung 8) zu erfüllen. Ersetzen wir die δM durch ihre Werthe nach den Gleichungen unter 11), so sind die $\delta \mu$ durch die i Bedingungen unter 12) mit einander verbunden. Demnach bekommen wir, indem $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_i$ Factoren bedeuten,

$$\Sigma(\Phi_k + \Sigma\lambda_i)(\Sigma\delta\mu_{ki}) = 0;$$

und nun würde wiederum folgen

13) $$\Phi_k = -\Sigma\lambda_i.$$

Aber hieraus kann man jetzt nicht ohne Weiteres schliessen, dass die sämmtlichen Φ einander gleich sein müssen. Denn wenn in einem der M, z. B. in M_l, eines der M', z. B. M'_p, nicht enthalten ist und durch keine Zustandsänderung hinein gelangen kann, fehlt auch das entsprechende λ_p daselbst und das zugehörige Φ_l wird, wenn alle anderen Massen darin sich vorfinden und vereinigen können, gleich $-\lambda_1 - \lambda_2 - \cdots - \lambda_{p-1} - \lambda_{p+1} - \cdots - \lambda_i$. Also mit anderen Worten: die Grösse $\Sigma\lambda_i$ braucht nicht für alle Φ das nämliche zu bedeuten, sondern nur für diejenigen Φ, welche Systemtheilen angehören, die durch Zustandsänderungen alle von den gleichen Stoffen etwas erhalten oder verlieren können.

> Wir haben somit auch hier Gruppen, jede Gruppe begreift alle diejenigen Systemtheile, für welche die gleichen Elemente (oder chemischen Verbindungen) variiren können und in jeder Gruppe haben alle Systemtheile gleiches thermodynamisches Potential, aber von Gruppe zu Gruppe kann das thermodynamische Potential andere und andere Werthe haben, ohne dass deshalb das Gleichgewicht aufhört.

Selbstverständlich besteht das Gleichgewicht a fortiori, wenn das thermodynamische Potential überhaupt in allen Phasen gleichen Werth hat.

Nochmals ist jedoch hervorzuheben, dass, damit Systemtheile einer solchen bestimmten Gruppe angehören, es nicht nöthig ist, dass sie alle gleich zusammengesetzt sind, sondern nur, dass sie unter den herrschenden Umständen gleich zusammengesetzt sein können. Das bringt eben der Begriff der virtuellen Variation mit sich. Jeder der Stoffe, aus denen die ganze Gruppe besteht, soll für jeden Theil möglicher Bestandtheil sein, und diejenigen Theile scheiden aus der Gruppe aus, für welche einer dieser Stoffe unmöglicher Bestandtheil ist unter den betreffenden Umständen.

Umfasst das System nur eine Gruppe von Körpern, so haben wir unter 5) und 6) insgesammt $3k - 3$ Gleichungen. Die Zahl der Variabeln p, v, ϑ darin beträgt $3k$. Zwischen diesen Variabeln haben wir k Zustandsgleichungen. Also bestehen $4k - 3$ Gleichungen und die Zahl der überschüssigen Gleichungen ist $4k - 3 - 3k = k - 3$. Das Gesammtvolumen hat dabei überhaupt constant zu bleiben.

Für $k = 1$ giebt das -2, für $k = 2$ dagegen -1; bei einer Phase und bei zwei Phasen fehlen 2 bezw. 1 Gleichung. In diesen beiden Fällen giebt es eine doppelte, bezw. einfach unendliche Mannigfaltigkeit von Zuständen, in welchen Gleichgewicht bestehen kann.

Für $k = 3$ ist die Zahl der Gleichungen gerade so gross wie die der Unbekannten. Die Phasen können mit einander nur in einem Zustande im Gleichgewicht sein, wenn jeder Bestandtheil der einen Phase ein Bestandtheil jeder der anderen Phasen zu sein vermag. Alles das ist uns bereits bekannt.

Wenn $k > 3$ ist, haben wir wirklich überschüssige Gleichungen. Im Allgemeinen giebt es also kein Werthsystem der Variabeln p, v, ϑ, welches ihnen genügt. In besonderen Fällen aber können Werthsysteme vorhanden sein, welche alle Gleichungen erfüllen. Zwischen mehr als drei Phasen, die sämmtlich gegen einander Bestandtheile auszutauschen vermögen, wird also Gleichgewicht nur dann bestehen können, wenn diese Phasen ihrer Natur nach mit einander in Verbindung stehen, während sonst eine solche Verbindung nicht erforderlich ist. Eine Verbindung zwischen zwei Phasen kann zum Beispiel vorhanden sein, wenn die Zustandsgleichungen dieser Phasen aus einander ableitbar sind. In diesem Falle kann es auch für drei Phasen mehr als einen Gleichgewichtszustand geben.

Also Abhängigkeit der Phasen von einander ist Bedingung dafür, dass bei mehr als drei Phasen Gleichgewicht bestehen kann.

Zerfällt das System in mehrere Gruppen, deren keine mit einer der anderen Bestandtheile auszutauschen vermag, so geht für jede Gruppe von den Gleichungen, welche sich auf das thermodynamische Potential beziehen, wie wir wissen, eine Gleichung verloren. Ist also die Zahl dieser Grupen λ, so entgehen uns $\lambda - 1$ Gleichungen und die Zahl der überschüssigen Gleichungen beträgt

14) $$\varepsilon = k - \lambda - 2.$$

In diesem Falle können mehr als drei Phasen bedingungslos in Gleichgewicht bestehen, nämlich im Höchstfalle $\lambda + 2$, also zwei Phasen mehr, als die Zahl der Gruppen beträgt. $\lambda + 2$ Phasen sind nur in einem Zustande in Gleichgewicht, im Fundamentalzustand. Weniger als $\lambda + 2$ können in einer unendlichen Zahl von Fällen in Gleichgewicht sein. Mehr als $\lambda + 2$ vermögen es nur, wenn eine entsprechende Zahl von Phasen der Natur nach mit einander in Verbindung steht. Die Verbindung kann selbstverständlich beliebig sein, es müssen nur dadurch so viele von den Gleichungen mit einander in Beziehung treten, als der Ueberschuss der Phasen über $\lambda + 2$ beträgt.

Vorstehender Satz enthält das Wesentliche der sogenannten Gibbs'schen Phasenregel. Diese wird vielfach so ausgesprochen, dass es schwer ist, Missverständnisse zu vermeiden. Worauf besonders hingewiesen werden muss, ist, dass dieser Satz nicht vorauszusagen vermag,

in wie vielen Zuständen ein Körper bestehen kann, sondern nur, wie viele Zustände von ihm, oder überhaupt wie viele Zustände von Körpern sich neben einander zu erhalten vermögen, unbeschadet der Zustände, in denen der Körper oder die Körper sonst noch bestehen können. Ist z. B. nur ein Stoff vorhanden, so vermag er in einem oder in zwei oder in drei Zuständen sich im Gleichgewicht zu erhalten. Daraus zu schliessen, dass ein Stoff nur drei Zustände (fest, flüssig, gasförmig) haben kann, nicht mehr, ist unberechtigt, es könnte noch ein vierter Zustand vorhanden sein, wie ihn etwa Crooks als Zustand der strahlenden Materie vermuthet hat. Mit allen drei anderen Zuständen zugleich würde er nicht bestehen können, ohne dass fortwährend Veränderungen stattfinden, mit zweien von ihnen oder mit einem wäre es wohl möglich.

Wir nehmen als zweites Beispiel den Fall zweier Stoffe und beschränken diesen Fall auf den physikalisch verschiedener Zustände. Die beiden Stoffe bilden dann zwei Gruppen, welche keine Substanzen austauschen. Sie haben mindestens sechs Zustände, zwei feste, zwei flüssige, zwei gasförmige. In Gleichgewicht neben einander bestehen können davon jedoch höchstens $k = 2 + 2 = 4$, etwa zwei feste und zwei flüssige; zwei feste und zwei gasförmige (dieses nur unter besonderen Umständen, S. 301), zwei flüssige und zwei gasförmige (ebenfalls nur unter besonderen Umständen). In diesen aufgezählten Fällen ist nur einer der Zustände nicht vertreten, der gasförmige oder der flüssige oder der feste. Ist auch dieser Zustand vorhanden, so besteht ein Stoff in allen drei Zuständen, der andere Stoff nur in einem Zustande. Aber alle Zustände sind gleichwohl möglich, auch wenn sie in dem Gleichgewicht nicht vertreten sind.

Nun können die beiden Stoffe noch Combinationen mit einander eingehen, nämlich Gemische (auch Legirungen), Lösungen und Hydrate, letztere in verschiedenen Verhältnissen, verschiedene Hydrate, bilden. In Gleichgewicht sind immer wieder höchstens vier Phasen. Nehmen wir als die zwei Stoffe Wasser und ein Salz, so können feste Zustände sein: Eis und Salz, Eis und Hydrat des Salzes, zwei verschiedene Hydrate des Salzes, Eis einerseits und Salz mit Eis, oder ein Salzhydrat mit Eis, oder zwei Salzhydrate zusammen krystallisirt andererseits, Salz einerseits und die vorbezeichneten Mischkrystallisirungen andererseits, ebenso ein Salzhydrat einerseits mit den Mischkrystallisirungen andererseits, endlich auch zwei Mischkrystallisirungen. Flüssige Zustände wären: Wasser und geschmolzenes Salz, oder geschmolzenes Salzhydrat, Wasser und eine Wasser-Salzlösung, Wasser und Salzdampf-Wasserlösung. Gasförmige endlich: Wasserdampf und Salzdampf, Wasserdampf und Wasser-Salzdampfgemisch u. s. f. Alle diese Zustände könnten sich combiniren; zugleich bestehen könnten jedoch davon höchstens vier Zustände und dieses auch nur in einem einzigen Falle, drei Zustände könnten vorhanden sein in einer

einfach unendlichen Zahl von Fällen, zwei in einer doppelt unendlichen Zahl von Fällen.

Das Gleichgewicht der vier Phasen ist graphisch repräsentirt je durch einen Punkt, also durch so viele Punkte, als Combinationen von vier Phasen vorhanden sind, das der drei Phasen durch so viele Curven, als Combinationen von drei Phasen bestehen. Vier solche Combinationen können vier Phasen erschöpfen; die Gleichgewichtscurven schneiden sich dann in demjenigen Punkte, welcher das Gleichgewicht dieser vier Phasen darstellt. Je zwei solche im Vierfachpunkt sich schneidende Curven schliessen dann ein Ebenenstück ein, deren Punkte die Gleichgewichte derjenigen beiden Phasen darstellen, die in den beiden Combinationen zu drei Phasen vorhanden sind.

Wie man diese besonderen Betrachtungen auf den allgemeinen Fall beliebig vieler Stoffe auszudehnen hat, ist klar.

Es giebt für die Gibbs'sche Phasenregel mehrere Ableitungen, eine von diesen, welche von Max Planck herrührt, werden wir bald kennen lernen. Es haben Manche geglaubt, diese Regel auch ohne „Hypothesen" beweisen zu können. Dass das nicht der Fall ist, sieht man am besten an dem vollständigsten solchen Beweis, der von Wind[1]) herrührt. Die Schlussgleichung, zu der er gelangt, besagt eigentlich nichts weiter, als die Trivialität, dass, wenn man von der Zahl aller Bestandtheile, aus denen das System aufgebaut ist, soviel zum Abzug bringt, als der Zahl von Beziehungen, die zwischen ihnen etwa vorhanden sind, entspricht, man die Zahl von Bestandtheilen erhält, die als völlig unabhängig und verschieden von einander angesehen werden können, was selbstverständlich ist. Das ist gewiss nicht die Gibbs'sche Phasenregel, und wenngleich man durch gewisse Operationen diese Regel darin hinein interpretiren kann, bleibt doch das Wichtigste bestehen, dass man das voraussetzt, was Gibbs aus den Principien der Thermodynamik beweist, nämlich eben die Existenz von thermodynamischen Beziehungen zwischen den Bestandtheilen.

Indessen ist der Ausdruck, den Herr Wind seiner Phasenregel verleiht, nicht ohne Interesse. Sie kann dazu dienen, die „Gruppen"-zahl zu ermitteln; ich theile deshalb die Ableitung in vereinfachter Form mit.

Es bestehe eine Phase aus n' Stoffen, zwischen diesen Stoffen sollen m' physikalische oder chemische Reactionen stattfinden können, jeder Reaction entspricht eine Beziehung zwischen diesen Stoffen, den m' Reactionen gehören also m' Beziehungen an, und daher sind unabhängig von einander nur $n' - m'$ Stoffe. Für die einzelnen Phasen nennen wir die Zahl der innerhalb jeder Phase hiernach „unabhängigen" Stoffe $n_1, n_2, \ldots, n_k$. Die Gesammtzahl aller so unabhängigen Stoffe ist

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_k.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 31, S. 390 ff.

Von diesen Stoffen können einige in mehreren Phasen vertreten sein, die Zahl der wirklich verschiedenen soll A sein.

Wenn nun mehrere Phasen zusammen existiren, so können auch von Phase zu Phase physikalische oder chemische Reactionen vor sich gehen. Indem jede Reaction eine Beziehung giebt, verringert sich die Zahl der unabhängigen Stoffe aus diesem Grunde um l, falls l die Zahl möglicher Reactionen zwischen den Phasen bedeutet. Die Zahl der nun unabhängigen Stoffe beträgt

$$N = n - l = n_1 + n_2 + \cdots + n_k - l.$$

Endlich können zwei Phasen, wenn sie gleiche Stoffe haben, auch diese noch unter einander austauschen. Ist l' die Zahl der daraus resultirenden Beziehungen, so bleiben zuletzt als wirklich unabhängig übrig

$$L = n - l - l' = n_1 + n_2 + \cdots + n_k - l - l'.$$

Diese Zahl nun muss gleich sein der Zahl der absolut mit einander weder reagirenden noch sich austauschenden Stoffe, das heisst der Zahl $A - l$, also wird

$$\Sigma n_k - l - l' = A - l.$$

Offenbar entspricht die Grösse $A - l$ der Zahl λ der „Gruppen", die hier eingeführt sind. Es ist also

15) $$\Sigma n_k - l - l' = \lambda.$$

Bedenkt man nun, dass in jeder Phase es nicht auf die absoluten Stoffmengen, sondern auf das Verhältniss dieser Stoffmengen zu einander ankommt, so entsprechen, da k Phasen vorhanden sind, den gleichen bezw. verschiedenen unabhängigen Stoffen, deren Zahl $\Sigma n_k - l$ beträgt, k weniger Variabele. Die Zahl dieser Variabeln ist also $\Sigma n_k - l - k$. Fügen wir zu dieser Zahl noch hinzu 2 für Druck und Temperatur und nennen hiernach die Zahl aller unabhängigen Variabeln überhaupt

$$\Sigma n_k - l - k + 2 = z',$$

so wird also

16) $$z' - l' = \lambda - k + 2.$$

Das ist die Beziehung, welche Wind abgeleitet hat und die er dem Sinne nach mit der Gleichung 14) für übereinstimmend hält, jedoch, wie der Leser sieht, nicht ohne auf die Grundlage dieser Gleichung selbst Rücksicht nehmen zu können. Das Interesse concentrirt sich hier lediglich auf die Verfolgung der Beziehungen, welche zwischen den einzelnen Stoffen vorhanden sein können.

Folgende Beispiele gebe ich nach Wind. Die Phasen seien $CaCO_3$, $CaCO$ und CO_2, die ersten beiden fest, die dritte gasförmig. Innerhalb der einzelnen Phasen kommen keine Reactionen vor, zwischen den Phasen kann eine Reaction durch Umsetzungen der ersten Phase mit den beiden anderen entstehen. Ferner sind die Stoffe alle von einander verschieden, also haben wir $\Sigma n_k = 3$, $l = 1$, $l' = 0$,

$\varepsilon' = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$. Die Zahl der Gruppen ist hier nach 15) gleich 2; in der That kann zwar $CaCO_3$ mit CaO und CO_2 in Stoffaustausch treten, nicht aber CaO mit CO_2. Also ist $\lambda - k + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$ eben so gross wie $\varepsilon' - l'$. Nach Gleichung 14) wird $\varepsilon = -1$, das heisst, eine der Variabeln ist willkürlich und das Gleichgewicht wird durch diese Variabele bestimmt; zwei Bestandtheile (CaO und CO_2) bilden hier drei Phasen.

Wenn überhaupt α unabhängige Bestandtheile $\alpha + 1$ Phasen bilden und in Gleichgewicht coexistiren, so heisst dieses Gleichgewicht ein vollständig heterogenes. Das obige Beispiel betrifft ein solches vollständig heterogenes Gleichgewicht.

Als zweites Beispiel seien genommen ein fester Körper Salmiak (NH_4Cl) und zwei gasförmige, Ammoniak (NH_3) und Salzsäure (HCl). An sich kann ein Gleichgewicht bei Gegenwart von zwei Gasen überhaupt nicht bestehen, da sofort Diffusion auftritt. Die Zahl der Bestandtheile ist 3, die Zahl der Reactionen, wie im vorigen Beispiel, 1.

Ist aber die Diffusion beendet, so haben wir nur ein Gas (wenn auch ein Gasgemisch) und dann kann Gleichgewicht bestehen. Also haben wir hier zwar drei Bestandtheile, jedoch nur zwei Phasen NH_4Cl und $NH_3 + HCl$. Zwischen diesen beiden Phasen kann eine Reaction stattfinden, indem NH_4Cl sich zersetzt in NH_3 und HCl, also ist $\Sigma n = 3$, $l = 1$, $l' = 0$, $k = 2$ und damit $\varepsilon' - l' = 2$. Dem entsprechend ist $\lambda = 2$, in der That giebt auch nur NH_4Cl Substanzen $NH_3 + HCl$ ab, nicht umgekehrt. Es wird aber $\lambda - k + 2 = 2$. Ferner haben wir $\varepsilon = -2$, hier sind also zwei Variabele willkürlich.

Es bilden zwei unabhängige Bestandtheile zwei Phasen, das Gleichgewicht ist ein unvollständiges oder falsches.

Die Grösse l' ist Null, wenn die beiden Gase in beliebigem Verhältniss gemischt sind. Bestehen sie jedoch in der zweiten Phase in chemisch äquivalenten Mengen, so giebt das eben eine Beziehung, und von den beiden willkürlichen Variabeln kann nur noch eine willkürlich sein, das Gleichgewicht wird „vollständig".

Es ist meist recht schwer, alle möglichen Reactionen ausfindig zu machen, und oft kann es nicht einmal eindeutig geschehen; das vierte von Wind behandelte Beispiel lässt das recht deutlich erkennen. Auch deshalb ist die Gibbs'sche Phasenregel von beschränktem Werth.

Nothwendig für das Gleichgewicht ist selbstverständlich, dass die Gleichungen zu reellen und positiven Werthen für die Variabeln führen, negative oder gar imaginäre Werthe sind ausgeschlossen und thun dar, dass ein Gleichgewicht nicht bestehen kann. Andererseits kann Gleichgewicht in Fällen bestehen, die nicht unmittelbar durch die bisher abgeleiteten Formeln gedeckt sind. Diese Formeln, mit der Bedingung, dass sie zu reellen und positiven Werthen für die physikalischen Grössen führen, sind unter allen Umständen hinreichend für das Gleichgewicht,

aber nicht immer absolut nothwendig. Doch davon bei anderer Gelegenheit.

Wir betrachten nun die Gleichgewichtsbedingungen von einem anderen Gesichtspunkte, der uns auf die Gleichungen, wie Planck sie aufgestellt hat, führt. Wir nehmen wieder den Fall, dass alle Systemtheile eine Gruppe, in dem schon oft bezeichneten Sinne, bilden. Das thermodynamische Potential des ganzen Systems ist gegeben durch

$$17) \qquad M\Phi = M_1\Phi_1 + M_2\Phi_2 + \cdots + M_k\Phi_k,$$

also nach Variation

$$18) \qquad M\delta\Phi = \Sigma\Phi_k\delta M_k + \Sigma M_k\delta\Phi_k.$$

Aber es ist im Gleichgewicht nach 6)

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \cdots = \Phi_k \quad \text{und} \quad \Sigma\delta M_k = 0,$$

somit

$$19) \qquad M\delta\Phi = \Sigma M_k\delta\Phi_k.$$

Nun besteht die Bedingung für das Gleichgewicht auch darin, dass unter Constanthaltung von Druck und Temperatur die Variation von Φ verschwindet, also wird auch

$$20) \qquad \Sigma M_k(\delta\Phi_k)_{p,\vartheta} = 0.$$

Wenn nun die Φ, welche von p, v und ϑ abhängen, nicht deshalb variiren sollen, weil p und ϑ (also auch v) etwa variiren, so müssen sie aus anderen Gründen variiren, und das kann nur darin gesucht werden, dass sie ausser von den, allen Körpern zukommenden Grössen p, v, ϑ, noch von anderen Grössen abhängen, die die Besonderheit jedes Körpers bedingen. Es seien diese Grössen für Φ_1 bezeichnet durch $x_{11}, x_{12}, \ldots, x_{1i}$, für Φ_2 durch $x_{21}, x_{22}, \ldots, x_{2i}$ u. s. f. Die $x_{11}, x_{21}, \ldots, x_{k1}$ sollen sich entsprechende Grössen sein, das heisst solche, welche in jedem Potential die gleiche eigenschaftliche Abhängigkeit feststellen, ebenso die $x_{12}, x_{22}, \ldots, x_{k2}$, u. s. f.; hiernach haben wir

$$21) \quad \sum M_k\frac{\partial\Phi_k}{\partial x_{k1}}\delta x_{k1} + \sum M_k\frac{\partial\Phi_k}{\partial x_{k2}}\delta x_{k2} + \cdots \sum M_k\frac{\partial\Phi_k}{\partial x_{ki}}\delta x_k = 0.$$

Für jeden Körper sind die δx so zu wählen, dass keine Abhängigkeit zwischen ihnen vorhanden ist. Wären nun auch die δx der verschiedenen Körper unabhängig von einander, so hätten wir überhaupt

$$\frac{\partial\Phi_k}{\partial x_{ki}} = 0$$

für alle Werthe von k und i, und das würde lediglich besagen, dass $\delta\Phi_k = 0$ ist. Hieraus aber würde folgen, dass jeder der Körper für sich im Gleichgewicht ist. Selbstverständlich ist dann auch das ganze System im Gleichgewicht, das wäre aber eine Trivialität. Also werden

zwischen den δx der verschiedenen Körper Beziehungen bestehen. Es seien schon die x so gewählt, dass diejenigen, zwischen deren Variationen Beziehungen vorhanden sind, gleichen zweiten Index haben. Diese Beziehungen sind naturgemäss linear und wir würden haben

$$22) \quad \begin{cases} a_{11}\delta x_{11} + a_{21}\delta x_{21} + \cdots + a_{k1}\delta x_{k1} = 0, \\ a_{12}\delta x_{12} + a_{22}\delta x_{22} + \cdots + a_{k2}\delta x_{k2} = 0, \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\quad \vdots \\ a_{1i}\delta x_{1i} + a_{2i}\delta x_{2i} + \cdots + a_{ki}\delta x_{ki} = 0. \end{cases}$$

Multipliciren wir diese Gleichungen mit Factoren $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_i$ und addiren die Producte zu der obigen Bedingungsgleichung 21), so folgt in dem Lagrange'schen Schema beispielsweise

$$M_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial x_{11}} = \lambda_1 a_{11}, \; M_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial x_{21}} = \lambda_1 a_{21}, \ldots, M_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_{k1}} = \lambda_1 a_{k1},$$

also erhalten wir überhaupt

$$23) \quad \begin{cases} \dfrac{M_1}{a_{11}} \dfrac{\partial \Phi_1}{\partial x_{11}} = \dfrac{M_2}{a_{21}} \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial x_{21}} = \cdots = \dfrac{M_k}{a_{k1}} \dfrac{\partial \Phi_k}{\partial x_{k1}}, \\ \dfrac{M_1}{a_{12}} \dfrac{\partial \Phi_1}{\partial x_{12}} = \dfrac{M_2}{a_{22}} \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial x_{22}} = \cdots = \dfrac{M_k}{a_{k2}} \dfrac{\partial \Phi_k}{\partial x_{k2}}, \\ \qquad \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ \dfrac{M_1}{a_{1i}} \dfrac{\partial \Phi_1}{\partial x_{1i}} = \dfrac{M_2}{a_{2i}} \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial x_{2i}} = \cdots = \dfrac{M_k}{a_{ki}} \dfrac{\partial \Phi_k}{\partial x_{ki}}. \end{cases}$$

Diese Gleichungen können an Stelle der früheren Gleichgewichtsbedingungen treten, denn sind sie erfüllt, so muss nach 18) auch $\Sigma \Phi_k \delta M_k = 0$ sein, was zu den Gleichungen 6) führt. Wie man leicht beweisen kann, gelten sie auch im Falle, dass das System in Einzelgruppen zerfällt.

Wie man die x zu wählen hat, lässt sich allgemein nicht sagen. Es müssen Grössen sein, durch die das Verhalten der Substanzen gegen einander abgegrenzt wird, nicht bloss das einer Substanz für sich in verschiedenen physikalischen Zuständen.

Wählt man für die x die Quantitäten von Stoffen, aus denen die Körper zusammengesetzt sind, macht also nach den Angaben auf S. 295

$$\begin{array}{llll} x_{11} = \mu_{11}, & x_{12} = \mu_{12}, & \ldots, & x_{1i} = \mu_{1i}, \\ x_{21} = \mu_{21}, & x_{22} = \mu_{22}, & \ldots, & x_{2i} = \mu_{2i}, \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{k1} = \mu_{k1}, & x_{k2} = \mu_{k2}, & \ldots, & x_{ki} = \mu_{ki}, \end{array}$$

so sind zufolge der Gleichungen 12) alle a gleich 1. Indem man dann ferner beispielsweise setzt

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial \mu_{11}} = \frac{\partial (M_1 \Phi_1)}{\partial \mu_{11}} - \Phi_1 \frac{\partial M_1}{\partial \mu_{11}}$$

und beachtet, dass wegen

24)
$$\begin{cases} M_1 = \mu_{11} + \mu_{12} + \cdots + \mu_{1i}, \\ M_2 = \mu_{21} + \mu_{22} + \cdots + \mu_{2i}, \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad\quad \vdots \\ M_k = \mu_{k1} + \mu_{k2} + \cdots + \mu_{ki} \end{cases}$$

$\frac{\partial M_1}{\partial \mu_{11}} = 1$ und überhaupt alle Differentialquotienten der M nach den betreffenden μ diesen Werth 1 haben, erhält man, wenn gesetzt wird

25) $$M_1 \Phi_1 = \Phi_1', \quad M_2 \Phi_2 = \Phi_2', \ldots, \quad M_k \Phi_k = \Phi_k'.$$

26)
$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \mu_{11}} = \frac{\partial \Phi_2'}{\partial \mu_{21}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_k'}{\partial \mu_{k1}}, \\ \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \mu_{12}} = \frac{\partial \Phi_2'}{\partial \mu_{22}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_k'}{\partial \mu_{k2}}, \\ \vdots \quad\quad\quad \vdots \quad\quad\quad\quad \vdots \\ \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \mu_{1i}} = \frac{\partial \Phi_2'}{\partial \mu_{2i}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_k'}{\partial \mu_{ki}}. \end{cases}$$

Diese Bedingungsgleichungen sind von Planck aufgestellt[1]). Sie sind ein specieller Fall der Bedingungsgleichungen unter 23).

Jede dieser Gleichungen, sagt Planck, dessen wichtige Deutung ich hier wiedergebe, bezieht sich auf den Uebertritt eines unabhängigen Bestandtheiles aus einer Phase in eine andere; sie spricht aus, dass das Gleichgewicht in Bezug auf diesen Uebertritt gesichert ist, dass also in der Natur gerade dieser Uebertritt nicht stattfindet. Wie es sein muss, hängt diese Bedingung nur von der inneren Beschaffenheit der Phasen, nicht von ihrer Gesammtmasse ab.

Die Möglichkeit des zweiten Satzes erhellt in der hier gegebenen allgemeinen Form 23) der Bedingungen ganz besonders klar, und diese Bedingungen beziehen sich auf das Gleichgewicht nicht allein in Bezug auf den Uebertritt von Bestandtheilen aus einer Phase in eine andere, sondern überhaupt in Bezug auf Beeinflussungen der Phasen unter einander durch Austausch irgend welcher Agentien und sogar irgend welcher Eigenschaften, vorausgesetzt, dass man letztere in den Gleichungen für die thermodynamischen Potentiale zum Ausdruck bringen kann.

Die Zahl der Gleichungen unter 26) beträgt $i(k-1)$. Ferner seien die Gesammtmassen der unabhängigen Bestandtheile, welche das

[1]) Thermodynamik, S. 167.

ganze System zusammensetzen, $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_i$, so dass ist

$$27) \quad \begin{cases} \mu_1 = \mu_{11} + \mu_{21} + \cdots + \mu_{k1}, \\ \mu_2 = \mu_{12} + \mu_{22} + \cdots + \mu_{k2}, \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \mu_i = \mu_{1i} + \mu_{2i} + \cdots + \mu_{ki}. \end{cases}$$

Sind diese Gesammtmassen gegeben, so haben wir i weitere Gleichungen, zusammen also $i\,(k-1) + i = ik$ Gleichungen, aus denen die ik Grössen μ_{ki} berechnet werden können, wenn Temperatur und Druck bekannt sind. Nach Berechnung dieser Grössen erhält man dann aus den Gleichungen 24) die Grössen M. Was hier als „unabhängiger Bestandtheil" bezeichnet ist, entspricht auch dem, was früher unter dem Namen „Gruppe" verstanden wurde, ohne mit ihm natürlich identisch zu sein. Die Phasenregel gilt auch für die unabhängigen Bestandtheile, und es ist

$$28) \quad k \leqq i + 2,$$

also die Zahl der Phasen, die mit einander bedingungslos in Gleichgewicht sein können, höchstens um zwei grösser als die Zahl der unabhängigen Bestandtheile. So drückt Planck die „Phasenregel" aus. Hervorzuheben ist noch, dass Planck seine Gleichungen nicht auf das hier nach Gibbs und Duhem beibehaltene thermodynamische Potential Φ selbst bezieht, sondern auf dieses nach Division mit der absoluten Temperatur und Umkehrung des Zeichens. Nennen wir diese Function Ψ, so wäre die Planck'sche Grösse [1])

$$29) \quad \Psi = -\frac{1}{\vartheta}\Phi.$$

Wir betrachten noch die Rolle der freien Energie beim Gleichgewicht. Zufolge der Gleichungen 6) war

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \cdots = \Phi_k.$$

Für zwei Phasen ist also

$$U_\alpha - J\vartheta S_\alpha + p v_\alpha = U_\beta - J\vartheta S_\beta + p v_\beta$$

oder

$$30) \quad F_\alpha + p v_\alpha = F_\beta + p v_\beta.$$

Hieraus folgt

$$31) \quad p = -\frac{F_\alpha - F_\beta}{v_\alpha - v_\beta} = -\frac{\Delta F}{\Delta v}.$$

Diese sehr bemerkenswerthe Gleichung erinnert an die Beziehung 76) auf Seite 91 des ersten Bandes

$$32) \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta.$$

[1]) Von ihm übrigens mit Φ bezeichnet.

Indessen bezieht sich letztere Gleichung 32) nur auf die Aenderung der freien Energie mit der Aenderung des specifischen Volumens einer und derselben Phase, die neue Gleichung 31) dagegen auf die Aenderung der freien Energie beim Uebergange von einer Phase zu einer anderen, mit der sie sich im Gleichgewicht befindet, mit Aenderung des specifischen Volumens beim gleichen Uebergange. Offenbar ist die Gleichung 31) umfassender als die 32), letztere bildet einen besonderen Fall von ersterer, nämlich wenn die beiden Phasen denselben Körper betreffen.

Ferner haben wir, um Entscheidung über die Stabilität des Gleichgewichts zu treffen, zunächst

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial v_1}\frac{\partial v_1}{\partial v} + \frac{\partial p}{\partial v_2}\frac{\partial v_2}{\partial v} + \cdots + \frac{\partial p}{\partial v_k}\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Es ist nun

$$33) \qquad \frac{\partial p}{\partial v_a} = -\frac{\partial}{\partial v_a}\left(\frac{\partial F_a}{\partial v_a}\right),$$

also

$$\frac{\partial p}{\partial v_a}\frac{\partial v_a}{\partial v} = -\frac{\partial}{\partial v_a}\left(\frac{\partial F_a}{\partial v_a}\right)\frac{\partial v_a}{\partial v}$$

und es wird

$$34) \qquad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{\partial}{\partial v_1}\left(\frac{\partial F_1}{\partial v_1}\right)\frac{\partial v_1}{\partial v} - \frac{\partial}{\partial v_2}\left(\frac{\partial F_2}{\partial v_2}\right)\frac{\partial v_2}{\partial v} - \cdots - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial F_k}{\partial v_k}\right)\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Andererseits haben wir

$$\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\partial F}{\partial v_1}\frac{\partial v_1}{\partial v} + \frac{\partial F}{\partial v_2}\frac{\partial v_2}{\partial v} + \cdots + \frac{\partial F}{\partial v_k}\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Nehmen wir nun an, dass für die freie Energie des ganzen Systems die Gleichung gilt

$$35) \qquad MF = M_1F_1 + M_2F_2 + \cdots + M_kF_k$$

und beachten, dass naturgemäss v_1 nur in F_1, v_2 nur in F_2 u. s. f. enthalten sein wird, und ferner, dass die M von den v unabhängig sind, so erhalten wir

$$36) \quad M\frac{\partial F}{\partial v} = M_1\frac{\partial F_1}{\partial v_1}\frac{\partial v_1}{\partial v} + M_2\frac{\partial F_2}{\partial v_2}\frac{\partial v_2}{\partial v} + \cdots + M_k\frac{\partial F_k}{\partial v_k}\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Die abermalige Differentiation ergiebt für irgend ein Glied

$$\frac{\partial}{\partial v_a}\left(M_a\frac{\partial F_a}{\partial v_a}\frac{\partial v_a}{\partial v}\right) = M_a\frac{\partial^2 F_a}{\partial v_a^2}\left(\frac{\partial v_a}{\partial v}\right)^2 + M_a\frac{\partial F_a}{\partial v_a}\frac{\partial^2 v_a}{\partial v^2},$$

also wegen

$$M v = M_1 v_1 + M_2 v_2 + \cdots + M_k v_k,$$

woraus für irgend eines der v folgt

37) $$\frac{\partial v_\alpha}{\partial v} = \frac{M}{M_\alpha}, \quad \frac{\partial^2 v_\alpha}{\partial v^2} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial v_\alpha}\left(M_\alpha \frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha}\frac{\partial v_\alpha}{\partial v}\right) = M_\alpha \frac{\partial^2 F_\alpha}{\partial v_\alpha^2}\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial v}\right)^2.$$

Hiernach wird

38) $$M\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} = M_1 \frac{\partial^2 F_1}{\partial v_1^2}\left(\frac{\partial v_1}{\partial v}\right)^2 + M_2 \frac{\partial^2 F_2}{\partial v_2^2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial v}\right)^2 + \cdots + M_k \frac{\partial^2 F_k}{\partial v_k^2}\left(\frac{\partial v_k}{\partial v}\right)^2$$

und wegen der eben angegebenen Werthe der Differentialquotienten der v_α nach v

39) $$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 F_1}{\partial v_1^2}\frac{\partial v_1}{\partial v} + \frac{\partial^2 F_2}{\partial v_2^2}\frac{\partial v_2}{\partial v} + \cdots + \frac{\partial^2 F_k}{\partial v_k^2}\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Halten wir diese Gleichung zusammen mit der 34) für $\frac{\partial p}{\partial v}$, so folgt

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{\partial^2 F}{\partial v^2},$$

wie im Falle einer einzigen Phase.

Nun können bei einer Druckvermehrung die einzelnen Phasen sich beliebig verhalten, insgesammt muss jedenfalls dabei, wenn stabiles Gleichgewicht stattfinden soll, die Gesammtdichte zunehmen, $\frac{\partial p}{\partial v}$ also wie im Falle einer einzigen Phase negativ sein.

Also ist die Bedingung für Stabilität des Gleichgewichts allgemein:

40) $$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \geqq 0.$$

Da

$$F = \Phi - pv$$

ist, so haben wir

$$\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\partial \Phi}{\partial v} - p - v\frac{\partial p}{\partial v},$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} - 2\frac{\partial p}{\partial v} - v\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$$

und die Stabilitätsbedingung ist auch

41) $$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} \geqq 2\frac{\partial p}{\partial v} + v\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \geqq \frac{\partial^2 (pv)}{\partial v^2}.$$

Wir benutzen diese Auseinandersetzung noch, um für die thermodynamischen Potentiale noch besondere Gleichungen abzuleiten und damit die wichtige Gleichung 35) zu rechtfertigen. Nennen wir ϱ die Dichte des ganzen Systems, so ist zufolge 32)

$$42) \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{\vartheta} = +\varrho^2\left(\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right)_{\vartheta},$$

also

$$43) \qquad \Phi = F + \varrho\frac{\partial F}{\partial \varrho} = \left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_{\vartheta}.$$

Andererseits haben wir

$$M\Phi = M_1\Phi_1 + M_2\Phi_2 + \cdots + M_k\Phi_k.$$

Da die Φ naturgemäss nicht von den Substanzmengen selbst abhängen können, wird allgemein eines der Φ der Phasen

$$44_1) \qquad \Phi_a = \frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_a} = \frac{\partial}{\partial M_a}\left(M\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_{\vartheta}$$

sein, oder

$$44_2) \qquad \Phi_a = \left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right) + M\frac{\partial}{\partial M_a}\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_{\vartheta}.$$

Wir denken uns jetzt die freie Energie, wie früher das thermodynamische Potential, als abhängig von p, ϑ und den μ, die Dichte ϱ wird ebenfalls Function dieser Grössen sein können. Alsdann haben wir, indem wir den Index ϑ fortlassen,

$$\frac{\partial}{\partial M_a}\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right) = \left(\frac{\partial^2(\varrho F)}{\partial \varrho^2}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial M_a} + \frac{\partial^2(\varrho F)}{\partial \varrho\,\partial \mu_{a1}}\frac{\partial \mu_{a1}}{\partial M_a} + \frac{\partial^2(\varrho F)}{\partial \varrho\,\partial \mu_{a2}}\frac{\partial \mu_{a2}}{\partial M_a} + \cdots + \frac{\partial^2(\varrho F)}{\partial \varrho\,\partial \mu_{ai}}\frac{\partial \mu_{ai}}{\partial M_a}.$$

Nun ist nach 42) und weil p von M_a nicht abhängen kann,

$$0 = \frac{\partial}{\partial M_a}\left(\varrho^2\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) = \frac{\partial}{\partial M_a}\left(\varrho\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho} - F\varrho\right) = \left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial M_a} + \varrho\frac{\partial}{\partial M_a}\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right) - \frac{\partial(\varrho F)}{\partial M_a},$$

also

$$\frac{\partial}{\partial M_a}\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right) = \frac{1}{\varrho}\left[\frac{\partial(\varrho F)}{\partial M_a} - \left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial M_a}\right]$$

$$= \frac{1}{\varrho}\left[\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_{a1}}\frac{\partial \mu_{a1}}{\partial M_a} + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_{a2}}\frac{\partial \mu_{a2}}{\partial M_a} + \cdots + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_{ai}}\frac{\partial \mu_{ai}}{\partial M_a}\right]$$

und es wird

$$45_1) \qquad \Phi_a = \frac{1}{\varrho}\left[\varrho\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_{\vartheta} + M\sum\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_{ai}}\frac{\partial \mu_{ai}}{\partial M_a}\right], \quad \alpha = 1, 2, 3 \ldots k$$

oder, da $\frac{\partial \mu_{ai}}{\partial M_a} = 1$ ist:

$$45_2) \qquad \Phi_a = \left(\frac{\partial (\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_\vartheta + M\left(\sum \frac{\partial F}{\partial \mu_{ai}}\right).$$

In etwas anderer Gestalt findet sich diese Formel bei Herrn Duhem [1]).

Sollen nun die sämmtlichen thermodynamischen Potentiale einander gleich sein, so darf die in der Klammer stehende Summe von den μ nicht abhängen, das kann nur sein, wenn F lineare Function der μ ist.

Dieser wichtige Satz ergiebt sich übrigens leichter aus der Gleichung für Φ selbst. Dieser zufolge ist

$$M\Phi = M_1(F_1 + p_1 v_1) + M_2(F_2 + p_2 v_2) + \cdots + M_k(F_k + p_k v_k).$$

Da im Gleichgewicht alle p einander gleich sind, so folgt

$$M\Phi = \Sigma M_k F_k + p \Sigma M_k v_k = \Sigma M_k F_k + Mpv.$$

Indem wir aber haben

$$M\Phi = MF + Mpv,$$

wird

$$MF = \Sigma M_k F_k,$$

wodurch ebenfalls die Formel 35) gerechtfertigt ist.

Wir untersuchen nun noch, wann ein bestehender Gleichgewichtszustand erhalten bleibt, wenn Temperatur und Druck aller Phasen zusammen variirt werden und zugleich auch Substanzaustauschungen stattfinden. Das thermodynamische Potential sei im Gleichgewichtszustand Φ. Indem wir p, ϑ und die μ variiren, geht Φ über in $\Phi + \Delta\Phi$, woselbst $\Delta\Phi$ diese Aenderung von Φ bedeutet. Nun ist Φ eine Function von p, ϑ und den sämmtlichen μ_{ki}, also wird

$$46) \quad \Delta\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial p}\Delta p + \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\Delta\vartheta + \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{11}}\Delta\mu_{11} + \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{12}}\Delta\mu_{12} + \cdots + \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{1i}}\Delta\mu_{1i} + \cdots$$

Nach den Gleichungen unter 77) und 78) auf S. 91 von Bd. I ist für eines der Φ, etwa Φ_a

$$\left(\frac{\partial \Phi_a}{\partial \vartheta}\right)_p = -JS_a, \quad \left(\frac{\partial \Phi_a}{\partial p}\right)_\vartheta = v_a,$$

also, da die M naturgemäss von ϑ nicht abhängen, auch

$$\left(\frac{\partial (M_a \Phi_a)}{\partial \vartheta}\right)_p = -JM_a S_a,$$

[1]) Dissolutions et Mélanges, Traveaux et Memoires des facultés de Lille, S. 46.

somit auch

$$47_1) \qquad \sum \left(\frac{\partial (M_k \Phi_k)}{\partial \vartheta}\right)_p = - J \Sigma M_k S_k,$$

das heisst

$$47_2) \qquad M \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p = - J M S$$

und entsprechend

$$48) \qquad M \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta = M v,$$

also bekommen wir

$$49_1) \quad M \Delta \Phi = M v \Delta p - J M S \Delta \vartheta + \sum \sum M \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{ki}} \Delta \mu_{ki}.$$

Setzen wir

$$M \Phi = \overline{\Phi}, \quad M v = \overline{v}, \quad M S = \overline{S},$$

so geht die Gleichung über in

$$49_2) \qquad \Delta \overline{\Phi} = \overline{v} \Delta p - J \overline{S} \Delta \vartheta + \sum \sum \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}} \Delta \mu_{ki}.$$

Dieses haben wir zu $\overline{\Phi}$ zu addiren, um das ganze thermodynamische Potential im neuen Zustande zu erhalten. Soll nun auch jetzt Gleichgewicht bestehen, so muss sein

$$50_1) \qquad \delta (\Phi + \Delta \overline{\Phi})_{p,\vartheta} = 0,$$

und da $\delta \overline{\Phi} = 0$ schon sein sollte, indem wir von einem Gleichgewichtszustande ausgegangen sind, so haben wir

$$50_2) \qquad \delta (\Delta \overline{\Phi})_{p,\vartheta} = 0,$$

also

$$\delta (\Delta \overline{\Phi})_{p,\vartheta} = 0 = \delta \bar{v} \Delta p - J \delta \overline{S} \Delta \vartheta + \sum \sum \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}} \delta (\Delta \mu_{ki}) + \sum \sum \delta \left(\frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}}\right) \Delta \mu_{ki}.$$

Da die Operationen δ und Δ unabhängig von einander sind, so giebt das dritte Glied auch $\sum \sum \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}} \Delta \delta (\mu_{ki})$. Nun ist

$$51) \qquad \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}} = \frac{\partial \Phi_k'}{\partial \mu_{ki}}$$

und da wir nach 26) haben für irgend einen Index α

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \mu_{1\alpha}} = \frac{\partial \Phi_2'}{\partial \mu_{2\alpha}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_k'}{\partial \mu_{k\alpha}},$$

so wird, wenn wir eine der vorstehenden Grössen mit (α_i) bezeichnen,

52) $$\sum\sum \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mu_{ki}} \Delta\delta(\mu_{ki}) = (\alpha_1)\Sigma\Delta(\delta\mu_{1i}) + (\alpha_2)\Sigma\Delta(\delta\mu_{2i})$$

$$+ \cdots (\alpha_i)\Sigma\Delta(\delta\mu_{ki}) = (\alpha_1)\Delta(\delta\mu_1) + (\alpha_2)\Delta(\delta\mu_2) + \cdots + (\alpha_i)\Delta(\delta\mu_i).$$

Es ist aber

$$\delta\mu_1 = \delta\mu_2 = \cdots = \delta\mu_i = 0.$$

Die erste Doppelsumme verschwindet hiernach und es bleibt als Gleichgewichtsbedingung

53_1) $$0 = \delta\bar{v}\Delta p - J\delta\bar{S}\Delta\vartheta + \sum\sum\delta\left(\frac{\partial\bar{\Phi}}{\partial\mu_{ki}}\right)\Delta\mu_{ki}.$$

Sei noch die bei der virtuellen Zustandsänderung dem System zugeführte Wärmemenge $\delta\bar{Q}$, so haben wir wegen

$$\delta\bar{Q} = \vartheta\delta\bar{S}$$

auch

53_2) $$0 = \delta\bar{v}\Delta p - J\frac{\delta\bar{Q}}{\vartheta}\Delta\vartheta + \sum\sum\delta\left(\frac{\partial\bar{\Phi}}{\partial\mu_{ki}}\right)\Delta\mu_{ki}.$$

Dabei ist zu beachten, dass die virtuelle Zustandsänderung, welche $\delta\bar{S}$ ergab, für constante p und ϑ galt, also isopiestisch und isothermisch war. Die durch Δ bezeichneten Variationen können ganz willkürliche sein, u. a. brauchen dabei die auf die unabhängigen Bestandtheile sich beziehenden solchen Variationen nicht zu verschwinden. Es können also neue Massen zugeführt und entfernt werden.

Die Variationen Δ sollen nun wirkliche Aenderungen darstellen, wir bekommen dann

54) $$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{J\delta\bar{Q}}{\vartheta\delta v} - \frac{1}{d\vartheta}\sum\sum\delta\left(\frac{\partial\bar{\Phi}}{\partial\mu_{ki}}\right)d\mu_{ki}\frac{1}{\delta\bar{v}},$$

offenbar eine Beziehung für das Verhältniss der Druckänderung zu der Temperaturänderung bei dem Uebergange aus einem Gleichgewichtszustande zu einem anderen, und $\delta\bar{Q}$ und $\delta\bar{v}$ sind zusammengehörige virtuelle Aenderungen des Wärmeinhaltes bezw. des specifischen Volumens bei isopiestischer-isothermischer Zustandsänderung. Ebenso sind die $\delta\left(\frac{\partial\bar{\Phi}}{\partial\mu_{ki}}\right)$ virtuelle isothermisch-isopiestische Variationen, welche ihre Entstehung Aenderungen der inneren Beschaffenheit der Phasen verdanken. Der einfachste Fall ist der, dass alle Phasen des Systems bei diesem Uebergange aus einem Gleichgewichtszustande in einen anderen ihre Beschaffenheit beibehalten, das bedeutet, dass die $\frac{\partial\bar{\Phi}}{\partial\mu_{ki}}$ eben keine Variationen erfahren. Alsdann bleibt

55) $$\frac{dp}{d\vartheta} = J\frac{\partial\bar{Q}}{\vartheta\partial\bar{v}}.$$

Das ist die Grundgleichung für alle Umwandlungsverhältnisse, etwa für den Uebergang aus einem Aggregatzustande in einen anderen oder aus einer Modification in eine andere. Ist zum Beispiel eine Phase eine Flüssigkeit, die zweite deren Dampf, und verdampft die Menge m der Flüssigkeit, so ist $\delta \bar{v} = (v_1 - v_2) m$, und $\delta \bar{Q} = r m$. Das giebt die Gleichung für die Verdampfungswärme. Ist $\delta \bar{v} = (v_2 - v_3) m$, $\delta \bar{Q} = l m$, so resultirt die Gleichung für die Schmelzwärme, ähnlich die für die Sublimationswärme oder die für die Umwandlungswärme. Ueberhaupt haben wir, so oft ein Stoff in zwei Phasen existirt, für die Umwandlungswärme der einen Phase in die andere

$$56) \qquad Jr = \vartheta (v' - v'') \frac{dp}{d\vartheta},$$

woselbst v' das specifische Volumen der einen, v'' das der anderen Phase bedeutet. ϑ ist die Umwandlungstemperatur (Verdampfs-, Schmelz-, Sublimations-, Dissociations- u. s. f. Temperatur), p der Umwandlungsdruck, und es hängt zufolge der entsprechenden Beziehung

$$57) \qquad \Phi' = \Phi''$$

der Umwandlungsdruck allein von der Umwandlungstemperatur ab, so auch bei Dissociationsvorgängen, wie in dem Seite 301 behandelten Beispiel der Zersetzung von Salmiak (NH_4Cl) in Ammoniakdampf (NH_3) und Salzsäure (HCl).

Die Ableitung ist wesentlich die von Planck gegebene.

Andere Beispiele werden wir später kennen lernen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes haben wir noch die vorstehenden Betrachtungen nach mehreren Richtungen hin zu verallgemeinern.

Es beruhen diese Betrachtungen auf der Annahme, dass eine Anzahl von Phasen vorhanden sind, welche gewisse Veränderungen durchmachen können. Die Veränderungen mögen innerhalb jeder Phase und von Phase zu Phase geschehen. Offenbar ist vorausgesetzt, dass die Zahl der Phasen vor und nach den Veränderungen dieselbe ist, es sollen also keine Phasen verschwinden und keine entstehen. Das erstere kommt nicht in Betracht, da, wenn Phasen verschwinden, das auf sie sich beziehende Glied der Gleichgewichtsbedingung überhaupt herausfällt. Das zweite aber scheint Bedeutung zu haben. Nun handelt es sich immer um unendlich kleine Veränderungen, also, wenn neue Phasen entstehen, um unendlich kleine solche Phasen (von unendlich geringer Substanzmenge). Beschränken wir unsere Betrachtungen auf endliche Phasen, so können diese unendlich kleinen neuen Phasen — falls sie nicht etwa auslösend, katalytisch, wirken — das Gleichgewicht der endlichen Phasen nicht stören; und Gleichgewicht überhaupt besteht, wenn die endlichen, ursprünglichen, Phasen für sich und die unendlich kleinen, neuen, Phasen wiederum für sich im Gleich-

gewicht sind. Willard Gibbs[1]), der diesen Fall eingehend untersucht, kommt im Wesentlichen zu dem nämlichen Ergebniss. Doch kann man den Fall überhaupt als in dem bereits behandelten enthalten ansehen, denn kennt man alle möglichen Reactionen, so vermag man in die Bedingungen die neu entstehenden Phasen von vornherein als Phasen überhaupt einzuführen und die Gleichungen schliessen diese mit ein. Ein anderes Mittel würde nach Willard Gibbs darin bestehen, dass man für die neuen Phasen solche Phasen fingirt, welche bei Beginn des Vorganges in leeren Räumen bestehen, die sich während des Vorganges füllen. Wenn die neu entstehenden Phasen katalytische Wirkungen ausüben, kann höchstens ein labiles Gleichgewicht bestehen.

Die zweite Verallgemeinerung betrifft die Annahme, dass das Gesammtvolumen keiner möglichen Veränderung unterliegen soll. Diese Bedingung ist, wenn Gase zu den Phasen gehören, an sich unerlässlich; bei festen Körpern und Flüssigkeiten kann sie von selbst als hinreichend erfüllt angesehen werden. Ist nun das System nicht in einem Gefäss eingeschlossen, so muss das Volumen durch besondere Kräfte erhalten werden, deren Energie in die Gleichgewichtsbedingung einzuführen sein würde. An dieser Bedingung selbst aber ändert das nichts.

Ferner ist der Fall denkbar, dass das System durch ein Diaphragma oder durch mehrere Diaphragmen zertheilt ist, durch welche hindurch gleichwohl Reactionen vor sich gehen können. In diesem Falle braucht der Druck nicht im ganzen System gleichen Werth zu haben. Die Bedingung

$$58) \qquad \Sigma p_k \delta v_k' = 0$$

zerfällt vielmehr in so viele Einzelbedingungen, als durch Diaphragmen getrennte Theile vorhanden sind. Haben wir a Diaphragmen, also $a + 1$ Abtheilungen, so giebt diese Bedingung auch $a + 1$ Gleichungen, deren jede aussagt,

> dass innerhalb einer Abtheilung der Druck überall gleich sein muss, von Abtheilung zu Abtheilung kann er sich plötzlich ändern.

Ausserdem ist das thermodynamische Potential nur für diejenigen Phasen gleich, welche durch das Diaphragma hindurch mit einander in Communication zu treten vermögen. Ist eine Communication nicht möglich, so können diese Potentiale selbst dann verschieden sein, wenn Reactionen zwischen den betreffenden Stoffen an sich geschehen könnten. Die Angaben über die Durchlässigkeit der Diaphragmen vervollständigen dann die Beziehungen, deren man zur Berechnung der einzelnen Grössen bedarf. Offenbar hat dieser Fall Bedeutung für den Vorgang der Osmose und wir werden ihm später begegnen.

---

[1]) Thermodynamische Studien. Uebersetzt von Ostwald, S. 84 ff.

Sodann haben wir von Kräften, welche auf das Innere der Substanzen wirken, abgesehen. Es sei nun die potentielle Energie solcher Kräfte auf eine Masseneinheit an irgend einer Stelle des Systems P, auf die Masse dm bezogen ist sie dann Pdm, und auf das ganze System bezogen, hat sie den Werth $\iiint Pdm$. Demnach ist zu der rechten Seite der allgemeinen Gleichung 3_4) noch die Variation $\delta \iiint Pdm$ zu addiren, und zwar für jede Phase, so dass die allgemeine Gleichung übergeht in

$$59_1)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k \delta S_k' - \Sigma p_k \delta v_k' + \Sigma \Phi_k \delta M_k + \sum \delta \iiint P_k dm_k$$

oder da

$$\delta v_k' = \delta \iiint dv_k', \quad \delta M_k = \delta \iiint dm_k$$

ist

$$59_2)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k \delta S_k' - \sum p_k \delta \iiint dv_k' + \sum \Phi_k \delta \iiint dm_k + \sum \delta \iiint P_k dm_k.$$

Da wir es hier mit umkehrbaren Processen zu thun haben, dürfen die Variationen und Integrationen vertauscht werden. Wir haben also auch

$$59_3)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k \delta S_k' - \sum p_k \iiint \delta(dv_k') + \sum \Phi_k \iiint \delta(dm_k) + \sum \iiint dm_k \delta P_k + \sum \iiint P_k \delta(dm_k).$$

In dieser Gleichung haben wir noch die Φ_k und p_k unter die Integralzeichen zu bringen, weil diese Grössen noch innerhalb jeder Phase variabel sein könnten, also

$$60)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k \delta S_k' - \sum \iiint p_k \delta(dv_k') + \sum \iiint \Phi_k \delta(dm_k) + \sum \iiint dm_k \delta P_k + \sum \iiint P_k \delta(dm_k).$$

Soll nun diese Variation unter Einhaltung der Bedingung $\delta S = 0$ verschwinden, so muss auch jetzt

$$61)\qquad \vartheta_1 = \vartheta_2 = \cdots = \vartheta_k$$

sein, die Temperatur also in allen Theilen den nämlichen Werth besitzen. Ferner müssen wir haben

$$62)\qquad \sum \left[- \iiint p_k \delta(dv_k') + \iiint dm_k \delta P_k \right] = 0,$$

$$63)\qquad \sum \left[\iiint (\Phi_k + P_k) \delta(dm_k) \right] = 0.$$

Die erste dieser beiden Beziehungen giebt die bekannten gewöhnlichen Gleichungen für mechanisches Gleichgewicht, von denen die Gleichungen $p_1 = p_2 = \cdots = p_k$ nur ein besonderer Fall sind. Die zweite kann

nur bestehen, wenn innerhalb jeder Gruppe von Körpern, die nur unter sich Stoffe austauschen, für welche also

64) $$\sum \iiint \delta (dm) = 0$$

ist, die Grösse

65) $$\Phi_k + P_k = Const.$$

ist. Constant in jeder Gruppe ist also dann nicht mehr das thermodynamische Potential, sondern dieses vermehrt um die potentielle Energie der die Substanzen angreifenden Kräfte. Aber freilich muss hier der Begriff der Gruppe noch etwas eingeschränkt werden, denn da P eine von vornherein gegebene Function der Coordinaten ist, so besagt die Bedingung $\Phi_k + P_k = Const.$, dass Gleichgewicht nur vorhanden sein kann, wenn die Substanzen in Niveauflächen mit Bezug auf das Gesammtpotential $\Phi_k + P_k$ angeordnet sind, also auch nur, wenn Stoffaustauschungen lediglich entlang den Niveauflächen stattzufinden vermögen, nicht quer zu ihnen.

Sei zum Beispiel nur eine Phase vorhanden, die überall gleiche Zusammensetzung hat und der Wirkung der Schwerkraft unterworfen ist, so ist $P = g\varepsilon$, woselbst g die Beschleunigungsconstante ist und ε die Höhe eines Stofftheils über irgend einer Horizontalebene bedeutet. Die allgemeine Bedingung besagt dann, dass für jeden Bestandtheil der Phase überall das Gesammtpotential constant ist. Da für jede Horizontalschicht ε constant ist, so folgt, dass, wenn Gleichgewicht besteht, das thermodynamische Potential jedes Bestandtheils in horizontaler Richtung überall denselben Werth hat, in verticaler dagegen mit wachsender Höhe proportional der Höhe sich gleichmässig ändert.

Den Fall einer Phase wollen wir, wegen seiner Wichtigkeit für das folgende, noch genauer verfolgen.

Es bestehe die Phase aus den Theilen $m_1, m_2, \ldots, m_n$. Wir haben

66) $$\delta \Sigma m = 0.$$

Diese Theile seien so gewählt, dass sie alle unabhängig von einander sind. Also sie sollen gegen einander in keinen Massenaustausch treten, dann ist auch

67) $$\delta m_1 = \delta m_2 = \delta m_3 = \cdots = \delta m_n = 0.$$

Ferner sei die Phase überall gleich zusammengesetzt, nennt man dm ein Massenelement der Phase, so wäre hiernach

68) $$dm = dm_1 + dm_2 + \cdots + dm_n.$$

Indem man setzt

69) $$\mu_1 = \frac{dm_1}{dm}, \ \mu_2 = \frac{dm_2}{dm}, \ \ldots, \ \mu_n = \frac{dm_n}{dm},$$

wird

$$\mu_1 + \mu_2 + \cdots + \mu_n = 1$$

und

70) $$m_1 = \iiint \mu_1 \, dm, \quad m_2 = \iiint \mu_2 \, dm, \quad \ldots, \quad m_n = \iiint \mu_n \, dm,$$

somit auch

71) $$\delta \iiint \mu_1 \, dm = 0, \quad \delta \iiint \mu_2 \, dm = 0, \quad \ldots, \quad \delta \iiint \mu_n \, dm = 0.$$

Wir haben nun die Gleichgewichtsbedingung nach Gleichung 72) auf S. 89 von Bd. I

72) $$\delta F' + \delta W' = 0, \quad \delta \vartheta = 0,$$

woselbst die Accente bedeuten, dass die Grössen sich auf die ganze Phase beziehen, und es sind diese Grössen $\delta W'$ und $\delta F'$ zu ermitteln.

Ist p der Druck an den einzelnen Stellen der Oberfläche der Phase, bezogen auf Flächeneinheit, $P\,dm$ die potentielle Energie äusserer Kräfte auf ein Massenelement dm, so haben wir in der üblichen Bezeichnungsweise

73) $$\delta W' = -\iint p\,[\cos(p,x)\,\delta x + \cos(p,y)\,\delta y + \cos(p,z)\,\delta z]\,ds + \delta \iiint P\,dm,$$

woselbst ds ein Flächenelement der Oberfläche der Phase ist. Darin ist noch

74_1) $$\delta \iiint P\,dm = \iiint dv\,\delta(\varrho P) + \iiint P\varrho\,\delta(dv).$$

Im ersten dreifachen Integral ist zu beachten, dass ϱ einmal als Function von x, y, z variirt, sodann aber auch als abhängig von den Massenveränderungen; nennen wir die erste Variation $\delta''\varrho$, die zweite $\delta'\varrho$, so wird also

$$\delta\varrho = \delta'\varrho + \delta''\varrho.$$

P variirt nur als Function von x, y, z, seine Variation wäre also mit $\delta'' P$ zu bezeichnen. Demnach wird dieses erste Integral

$$\iiint dv\,\delta(\varrho P) = \iiint dv\,P\delta'\varrho + \iiint dv\,\delta''(\varrho P)$$

und es bleibt

74_2) $$\delta \iiint P\,dm = \iiint dv\,\delta''(\varrho P) + \iiint dv\,P\delta'\varrho + \iiint P\varrho\,\delta(dv).$$

Hierin ist nun

$$\iiint dv\,\delta''(\varrho P) = \iiint dv\left(\frac{\partial \varrho P}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial \varrho P}{\partial y}\,\delta y + \frac{\partial \varrho P}{\partial z}\,\delta z\right),$$

also in bekannter Reduction durch partielle Integration, indem mit n die Richtung der nach dem Innern der Substanz an das Oberflächenelement ds gezogenen Normale bezeichnet wird,

$$\iiint dv\,\delta''(\varrho P) = -\iint P\varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$-\iiint P\varrho\left(\frac{\partial\delta x}{\partial x} + \frac{\partial\delta y}{\partial y} + \frac{\partial\delta z}{\partial z}\right)dx\,dy\,dz.$$

Der Factor von $P\varrho$ im zweiten Integral ist nichts anderes als $\delta(dv)$, also hebt sich dieses Integral auf gegen das dritte Integral im Ausdruck 74_2), und es bleibt

$$74_3) \qquad \delta\iiint P\,dm = -\iint P\varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y$$
$$+ \cos(n,z)\,\delta z]\,ds + \iiint P\,dv\,\delta'\varrho.$$

Der Druck p soll nun, wie das für ein Gleichgewicht erforderlich ist, senkrecht zur Oberfläche gerichtet sein, p hat dann die Richtung von n, es wird aber nunmehr

$$75) \quad \delta W' = -\iint (P\varrho + p)\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$+\iiint P\,dv\,\delta'\varrho.$$

In gleicher Weise haben wir

$$76) \qquad \delta F' = \delta\iiint F\,dm = \iiint dv\,\delta(\varrho F) + \iiint \varrho F\,\delta(dv).$$

Das zweite Integral rechter Hand giebt

$$77_1) \quad \iiint \varrho F\,\delta(dv) = \iiint \varrho F\left(\frac{\partial\delta x}{\partial x} + \frac{\partial\delta y}{\partial y} + \frac{\partial\delta z}{\partial z}\right)dx\,dy\,dz$$
$$= -\iint \varrho F\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$-\iiint\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial y}\,\delta y + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial z}\,\delta z\right)dv.$$

Andererseits ist das erste Integral in der früheren Bezeichnungsweise, indem ϱ und die μ als Variabele angesehen werden:

$$77_2) \quad \iiint dv\,\delta(\varrho F) = \iiint dv\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial y}\,\delta y + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial z}\,\delta z\right)$$
$$+\iiint dv\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial\varrho}\,\delta'\varrho + \sum\iiint dv\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial\mu_a}\,\delta\mu_a,$$

somit

$$77_3) \quad \delta F' = -\iint \varrho F\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$+\iiint dv\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial\varrho}\,\delta'\varrho + \sum\iiint dv\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial\mu_a}\,\delta\mu_a,$$

die Summe bezogen auf alle Bestandtheile. Die Gleichgewichtsbedingung giebt hiernach

78) $$0 = -\iint (\varrho P + \varrho F + p)[\cos(n,x)\delta x + \cos(n,y)\delta y + \cos(n,z)\delta z]\,ds$$
$$+ \iiint \left(P + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)\delta'\varrho\, dv + \sum \iiint d v \frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_\alpha}\delta\mu_\alpha.$$

Nun haben wir noch die Bedingungsgleichungen zu beachten. Es ist beispielsweise

79) $$\delta \iiint dm = \delta \iiint \varrho\, dv = \iiint dv\,\delta\varrho + \iiint \varrho\,\delta(dv) = 0.$$

Das zweite Integral giebt

$$\iiint \varrho\,\delta(dv) = \iiint \varrho \left(\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \frac{\partial \delta y}{\partial y} + \frac{\partial \delta z}{\partial z}\right) dx\,dy\,dz$$
$$= -\iint \varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$- \iiint \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\delta x + \frac{\partial \varrho}{\partial y}\delta y + \frac{\partial \varrho}{\partial z}\delta z\right) dv.$$

Wieder ist zu beachten, dass ϱ variirt, einmal als Function von x, y, z, dann aber auch, weil es von den Bestandtheilen abhängt. Die erste Variation ist gleich $\frac{\partial \varrho}{\partial x}\delta x + \frac{\partial \varrho}{\partial y}\delta y + \frac{\partial \varrho}{\partial z}\delta z$. Diese hebt sich im $\iiint dv\,\delta\varrho$ gegen das zweite Glied des $\iiint \varrho\,\delta(dv)$ auf. Nennen wir die zweite Variation $\delta'\varrho$, so wird also

$$\iiint \delta(dm) + \iint \varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$- \iiint dv\,\delta'\varrho = 0$$

und ähnlich für einen Bestandtheil m_α

80) $$\iiint \delta(dm_\alpha) + \iint \varrho_\alpha[\cos(n,x)\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$- \iiint dv\,\delta'\varrho_\alpha = 0, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, n.$$

Nun ist

81) $$\mu_\alpha = \frac{dm_\alpha}{dm} = \frac{\varrho_\alpha}{\varrho}, \quad \text{also } \varrho_\alpha = \varrho\,\mu_\alpha.$$

Die Bedingungsgleichungen geben also allgemein

82) $$\iiint \delta(dm_\alpha) + \iint \mu_\alpha \varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$- \iiint \mu_\alpha\, dv\,\delta'\varrho - \iiint \delta\mu_\alpha\, dm = 0, \ \alpha = 0, 1, 2, \ldots, n; \ \mu_0 = 1.$$

Indem wir nun nach der Lagrange'schen Methode verfahren, erhalten wir unter Benutzung von unbestimmten Factoren $a_1, a_2, \ldots, a_n$ aus 78_1) und diesen Bedingungen 81)

$$83)\quad 0 = -\iint (\varrho P + \varrho F + p + a_0\varrho + a_1\mu_1\varrho + a_2\mu_2\varrho + \cdots + a_n\mu_n\varrho)\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$+\iiint\left(P + F + \varrho\frac{\partial F}{\partial \varrho} + a_0 + a_1\mu_1 + a_2\mu_2 + \cdots + a_n\mu_n\right)\delta'\varrho\,dv$$
$$+\sum_{\alpha=1}^{\alpha=n}\iiint\left(\frac{\partial F'}{\partial \mu_\alpha} + a_\alpha\right)\delta\mu_\alpha\,dm.$$

Hieraus ergiebt sich, dass man haben muss

$$84)\quad \varrho P + \varrho F + p + \varrho(a_0 + a_1\mu_1 + a_2\mu_2 + \cdots + a_n\mu_n) = 0$$

in allen Punkten der Oberfläche;

$$85)\quad P + F + \varrho\frac{\partial F}{\partial \varrho} + a_0 + a_1\mu_1 + a_2\mu_2 + \cdots + a_n\mu_n = 0$$

in allen Punkten der Masse;

$$86)\qquad \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha} + a_\alpha = F_0, \qquad \alpha = 1, 2, 3, \ldots, n$$

für alle Bestandtheile, wobei F_0 von den μ unabhängig ist.

Diese Gleichungen sind von Duhem abgeleitet [1]).

Da die Gleichung unter 85) an der Oberfläche in die Gleichung 84) übergehen muss, sollte dort sein

$$p = \varrho^2\frac{\partial F}{\partial \varrho} = -\frac{\partial F}{\partial v}$$

die bekannte Gleichung. Es lässt sich erweisen, dass diese Beziehung überall gilt. Zunächst ist nach den Regeln der Hydrostatik, da zum Gleichgewicht auch gehört, dass keine Bewegungen in dem Körper stattfinden,

$$87)\qquad dp = -\varrho\,dP.$$

Bilden wir dP nach Gleichung 85), so wird

$$88)\quad dP = -dF - d\left(\varrho\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) - (a_1\,d\mu_1 + a_2\,d\mu_2 + \cdots + a_n\,d\mu_n).$$

Die n Gleichungen unter 86) geben aber

$$\sum\left(\frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha} + a_\alpha\right)d\mu_\alpha - \Sigma F_0\,d\mu_\alpha = 0,$$

das heisst, weil F_0 von den μ nicht abhängt und $\Sigma\,d\mu_\alpha = 0$ ist

$$89)\qquad \Sigma a_\alpha\,d\mu_\alpha = -\sum\frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha}\,d\mu_\alpha,$$

[1]) l. c., S. 25 ff.

also

$$\varrho\, dP = -\varrho\, dF - \varrho\, d\left(\varrho\,\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) + \varrho \sum \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha}\, d\mu_\alpha,$$

und da wir haben

$$dF = \frac{\partial F}{\partial \varrho}\, d\varrho + \sum \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha}\, d\mu_\alpha,$$

so wird

$$\varrho\, dP = -\varrho\,\frac{\partial F}{\partial \varrho} d\varrho - \varrho\, d\left(\varrho\,\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) = -\left[\varrho\,\frac{\partial F}{\partial \varrho} + \varrho\,\frac{\partial}{\partial \varrho}\left(\varrho\,\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right)\right] d\varrho - \varrho \sum \frac{\partial}{\partial \mu_\alpha}\left(\varrho\,\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) d\mu_\alpha.$$

Das letzte Glied ist wegen 89) gleich Null, weil die a_α nicht variabel sind mit ϱ, also bleiben nur die beiden ersten Glieder stehen und diese geben

90) $$\varrho\, dP = -\frac{\partial}{\partial \varrho}\left(\varrho^2\,\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) d\varrho,$$

woraus nach 87) folgt

$$p = +\varrho^2\,\frac{\partial F}{\partial \varrho} = -\frac{\partial F}{\partial v}.$$

Herr Duhem beweist noch, dass die Grösse F_0 aus den Gleichungen 86) eliminirt werden kann. Multiplicirt man diese Gleichungen der Reihe nach mit $\mu_1, \mu_2, \ldots \mu_n$ und addirt sie, so folgt

91_1) $$\sum \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha}\,\mu_\alpha + \Sigma\, a_\alpha \mu_\alpha = F_0\, \Sigma\, \mu_\alpha = F_0,$$

oder nach 85)

91_2) $$F_0 = \sum \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha}\,\mu_\alpha - a_0 - P - F - \varrho\,\frac{\partial F}{\partial \varrho}.$$

Setzt man jetzt

92) $$\begin{cases} a_0 + a_1 = b_1, \\ a_0 + a_2 = b_2, \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \\ a_0 + a_n = b_n, \end{cases}$$

und beachtet, dass $\varrho\,\frac{\partial F}{\partial \varrho} = \frac{p}{\varrho}$ ist, so geben die Gleichungen 86)

93) $$\begin{cases} \frac{p}{\varrho} + P + F + b_1 + (1-\mu_1)\frac{\partial F}{\partial \mu_1} - \mu_2\frac{\partial F}{\partial \mu_2} - \cdots - \mu_n\frac{\partial F}{\partial \mu_n} = 0, \\ \frac{p}{\varrho} + P + F + b_2 - \mu_1\frac{\partial F}{\partial \mu_1} + (1-\mu_2)\frac{\partial F}{\partial \mu_2} - \cdots - \mu_n\frac{\partial F}{\partial \mu_n} = 0, \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\quad \vdots \\ \frac{p}{\varrho} + P + F + b_n - \mu_1\frac{\partial F}{\partial \mu_1} - \mu_2\frac{\partial F}{\partial \mu_2} - \cdots + (1-\mu_n)\frac{\partial F}{\partial \mu_n} = 0. \end{cases}$$

Uebrigens geht wegen $\Sigma \mu_\alpha = 1$ die Gleichung 85) auch über in

$$94_1) \qquad \varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho} + P + F + b_1 \mu_1 + b_2 \mu_2 + \cdots + b_n \mu_n = 0$$

und entsprechend die Gleichung 84) in

$$95) \qquad \frac{p}{\varrho} + P + F + b_1 \mu_1 + b_2 \mu_2 + \cdots + b_n \mu_n = 0.$$

Die Grösse $\frac{p}{\varrho} + P + F$ ist die Summe des thermodynamischen Potentials und des Kräftepotentials bezogen auf Masseneinheit. Ich bezeichne dieses Gesammtpotential mit Ψ, setze also

$$96) \qquad \Psi = \Phi + P,$$

so dass ist

$$94_2) \qquad \Psi + \Sigma b_\alpha \mu_\alpha = 0.$$

Das Gesammtpotential der Phase ist

$$97) \qquad \Psi' = \iiint \varrho \, \Psi \, dv.$$

Wir bilden die erste Variation davon und bekommen genau so wie bei der Berechnung der Variation von $F' = \iiint \varrho F dv$

$$98_1) \quad \delta \Psi' = -\iiint \varrho \, \Psi [\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\, ds + \iiint \left(\Psi + \varrho \frac{\partial \Psi}{\partial \varrho} \right) dv\, \delta' \varrho + \sum \iiint \varrho \frac{\partial \Psi}{\partial \mu_\alpha} \delta \mu_\alpha \, dv.$$

Hierin ist noch

$$\Psi + \varrho \frac{\partial \Psi}{\partial \varrho} = \frac{p}{\varrho} + P + F + \varrho \left(-\frac{1}{\varrho^2} p + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial \varrho} + \frac{\partial F}{\partial \varrho} \right)$$

$$= \frac{p}{\varrho} + P + F + \frac{\partial p}{\partial \varrho} = P + \frac{\partial}{\partial \varrho}(\varrho F) + \frac{\partial p}{\partial \varrho} = \Psi + \frac{\partial p}{\partial \varrho}.$$

Somit wird für den Fall constanten Druckes

$$98_2) \quad \delta \Psi' = -\iint \varrho \Psi [\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\, ds + \iiint \left(\Psi + \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right) dv\, \delta' \varrho + \sum \iiint \varrho \frac{\partial \Psi}{\partial \mu_\alpha} \delta \mu_\alpha \, dv,$$

oder auch

$$98_3) \quad \delta \Psi' = -\iint \varrho \left(\frac{p}{\varrho} + P + F \right) [\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\, ds + \iiint \left(\frac{p}{\varrho} + P + F + \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right) \delta' \varrho \, dv + \sum \iiint \varrho \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha} \delta \mu_\alpha \, dv + \sum \iiint \frac{\partial p}{\partial \mu_\alpha} \delta \mu_\alpha \, dv.$$

Wenn Gleichgewicht stattfindet, sind alle Glieder Null, mit Ausnahme des mit $\frac{\partial p}{\partial \varrho}$ multiplicirten Gliedes, und es bleibt

$$99) \qquad \delta \Psi' = \iiint \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \delta \varrho + \sum \frac{\partial p}{\partial \mu_a} \delta \mu_a \right) dv = \iiint \delta^0 p \, dv,$$

woselbst $\delta^0 p$ bedeutet die Variation von p als Function von ϱ und allen μ, nicht von x, y, z.

Hiernach kann $\delta \Psi'$ nur dann Null sein, wenn der Druck p von ϱ und den μ nicht abhängt, das heisst, wenn es sich überhaupt um einen ein für alle Mal gegebenen Druck handelt, wobei dann freilich das Volumen der Phase muss variabel sein können. Alsdann wird aber ein Gleichgewicht bei Gasen gar nicht, bei Flüssigkeiten und festen Körpern nur unvollkommen bestehen.

In diesem Falle hätten wir identisch

$$100) \qquad \delta \Psi' = 0.$$

Sonst bleibt 99) bestehen. Beachten wir die Definition für Ψ', so folgt daraus im Gleichgewicht

$$\begin{aligned} \delta \Phi' &= \iiint \delta^0 p \, dv - \delta \iiint P \varrho \, dv \\ &= \iiint (\delta^0 p - \varrho \delta P) \, dv - \iiint P \delta \varrho \, dv - \iiint P \varrho \, \delta (dv). \end{aligned}$$

Nennen wir δp die vollständige Variation von p, und $\delta_1 p$ die als Function von x, y, z, so ist

$$\delta p = \delta_1 p + \delta^0 p,$$

also

$$\delta^0 p = \delta p - \delta_1 p.$$

Es ist aber nach bekannten Principien $\delta_1 p = - \varrho \, \delta P$, somit bleibt

$$\delta \Phi' = \iiint \delta p \, dv - \iiint P \delta (dm),$$

oder

$$101) \qquad \iiint (\Phi + P) \delta (dm) = \iiint \left(\frac{\delta p}{\varrho} - \delta \Phi \right) dm.$$

Zerfällt nun die Phase in Einzeltheile von gleichbleibender Masse, so ist für jeden Theil

$$102) \qquad \Phi + P = Const.$$

Das ist die Gleichung, zu der Gibbs' Theorie unmittelbar führte (S. 315). Ausserdem haben wir

$$103_1) \qquad \iiint \left(\frac{\delta p}{\varrho} - \delta \Phi \right) dm = 0,$$

oder, da die Variationen für x, y, z für sich verschwinden müssen, in öfter benutzter Bezeichnungsweise

$$103_2) \quad \iiint\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \varrho} - \frac{\partial \Phi}{\partial \varrho}\right)\delta\varrho\, dm + \iiint\left(\frac{\delta' p}{\varrho} - \delta'\Phi\right) dm = 0.$$

Da nun wegen $\frac{\partial F}{\partial \varrho} = \frac{p}{\varrho^2}$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varrho} = \left(-\frac{p}{\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \varrho} + \frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \varrho}$$

ist, so fällt das erste Integral fort.

Ferner ist als Function der μ allein nach Gleichung 85)

$$104) \qquad \Phi = -P - a_0 - \Sigma a_\alpha \mu_\alpha,$$

also, wenn die a nicht von ϱ abhängen,

$$\delta'\Phi = -\Sigma a_\alpha \delta\mu_\alpha$$

und hiernach

$$105) \qquad \iiint\left(\frac{\delta' p}{\varrho} + \Sigma a_\alpha \delta\mu_\alpha\right) dm = 0.$$

Aber es ist nach der Definition

$$106) \qquad \delta' p = \sum \frac{\partial p}{\partial \mu_\alpha}\delta\mu_\alpha.$$

Somit ist, alles zusammen genommen,

$$107) \qquad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \mu_\alpha} = -a_\alpha,$$

$$108) \qquad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \varrho} = \frac{\partial \Phi}{\partial \varrho},$$

$$109) \qquad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial u} = \frac{\partial \Phi}{\partial u}, \; u = x, y, z.$$

Diese Gleichungen gelten allgemein und bestimmen vollständig, wie p von allen Variabeln abhängen kann. Weiter gehe ich hier auf diesen Gegenstand nicht ein, wir werden ihm später nochmals begegnen.

Nun noch die letzte Verallgemeinerung. Diese bezieht sich auf die Berücksichtigung der Oberflächenspannungen. Neben diesen nehmen wir noch eine äussere Kraft in Rechnung. Die Darlegungen verdankt man abermals Willard Gibbs [1]). Nach Gleichung 50_2) auf Seite 68 dieses Bandes und der Gleichung 60) dieses Abschnitts haben wir, indem wir uns zunächst auf eine Phase beschränken,

[1]) l. c., S. 324 ff.

$$110)\quad 0 = J\iiint \vartheta\,\delta S - \iiint p\,\delta(dv) + \Sigma\iiint \Phi_a\,\delta(dm_a) + \iiint dm\,\delta P$$
$$+ \Sigma\iiint P_a\,\delta(dm_a) + J\iint \vartheta\,\delta S + \iint \sigma\,\delta(ds) + \Sigma\iint \Phi_a\,\delta(dm_a)$$
$$+ \iint dm\,\delta P + \Sigma\iint P_a\,\delta(dm_a).$$

Die dreifachen Integrale beziehen sich auf den ganzen Raum der Phase, die Doppelintegrale auf die Oberfläche der Phase.

Ferner sind dm, ds Massen- und Oberflächenelement der Substanz überhaupt. Die dm_1, dm_2, ..., dm_k sind die Bestandtheile von dm im Innern der Substanz oder an der Oberfläche, also

$$dm = dm_1 + dm_2 + \cdots + dm_n.$$

σ bedeutet die Oberflächenspannung. Die Gleichgewichtsbedingung zerfällt in drei Gleichungen, nämlich

$$111)\qquad \iiint \vartheta\,\delta S + \iint \vartheta\,\delta S = 0,$$

$$112)\quad -\iiint p\,\delta(dv) + \iint \sigma\,\delta(ds) + \iiint \delta P\,dm + \iint \delta P\,dm = 0,$$

$$113)\quad \Sigma\iiint (\Phi_a + P_a)\,\delta(dm_a) + \Sigma\iint (\Phi_a + P_a)\,\delta(dm_a) = 0,$$

wobei zugleich

$$114)\qquad \delta\iiint S + \delta\iint S = 0$$

sein soll. Hieraus folgt wieder $\vartheta = constans$. Die Temperatur muss überall gleich sein, wodurch die Gleichung 111) erfüllt ist. Die Gleichung 112) ist die des mechanischen Gleichgewichts unter Berücksichtigung der Capillaritätserscheinungen. Die 113) ist die des „chemischen" Gleichgewichts, besser des Massengleichgewichts. Die letzte Gleichung lehrt, dass das chemische Gleichgewicht auch von den Verhältnissen an der Oberfläche abhängt, und in dieser Erkenntniss besteht einstweilen noch der Hauptwerth dieser Gibbs'schen Theorie. Indessen hat neuerdings Ostwald[1]) gezeigt, dass man die Theorie auch quantitativ prüfen kann, worauf später einzugehen ist.

Für unmittelbare Ausführung von Berechnungen ist es oft bequemer und zweckdienlicher, statt der Massen der Phasen die Molekelzahlen einzuführen. Ich nehme den einfachen Fall, dass das Gleichgewicht nur vom thermodynamischen Potential $M\Phi$ abhängt. In den k Phasen seien i unabhängige Stoffe enthalten, alle in jeder Phase oder nur einzelne. Die Massen dieser Stoffe seien μ_1, μ_2, ..., μ_i. Die Zahl der Molekeln dieser Stoffe in den einzelnen Phasen nenne ich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 34, S. 495 ff.

$$\begin{matrix} N_{11}, & N_{12}, & \ldots, & N_{1i}, \\ N_{21}, & N_{22}, & \ldots, & N_{2i}, \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ N_{k1}, & N_{k2}, & \ldots, & N_{ki}, \end{matrix}$$

die Molekulargewichte $m_1, m_2, \ldots, m_i$, so haben wir für eines der M

$$115_1) \qquad M_a = m_1 N_{a1} + m_2 N_{a2} + \cdots + m_i N_{ai}.$$

Setzen wir

$$116) \qquad \frac{m_2}{m_1}\frac{N_{a2}}{N_{a1}} = x_{a2}, \quad \frac{m_3}{m_1}\frac{N_{a3}}{N_{a1}} = x_{a3}, \ldots, \frac{m_i}{m_1}\frac{N_{ai}}{N_{a1}} = x_{ai},$$

so wird auch

$$115_2) \qquad M_a = m_1 N_{a1} (1 + x_{a2} + x_{a3} + \cdots + x_{ai}).$$

Die x geben die Beträge an, welche von den Stoffen im Verhältniss zu einer Molekel des ersten Stoffes in der betreffenden Phase enthalten sind. Schreibt man nunmehr für N_{a1} einfacher N_a, so wird

$$117) \qquad \begin{cases} M_1 = m_1 N_1 (1 + x_{12} + x_{13} + \cdots + x_{1i}), \\ M_2 = m_1 N_2 (1 + x_{22} + x_{23} + \cdots + x_{2i}), \\ \vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ M_k = m_1 N_k (1 + x_{k2} + x_{k3} + \cdots + x_{ki}), \end{cases}$$

und zugleich

$$118) \qquad \begin{cases} \mu_1 = m_1 (N_1 + N_2 + \cdots + N_k), \\ \mu_2 = m_1 (N_1 x_{12} + N_2 x_{22} + \cdots + N_k x_{k2}), \\ \mu_3 = m_1 (N_1 x_{13} + N_2 x_{23} + \cdots + N_k x_{k3}), \\ \vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \mu_i = m_1 (N_1 x_{1i} + N_2 x_{2i} + \cdots + N_k x_{ki}). \end{cases}$$

Es seien jetzt die thermodynamischen Potentiale, welche zu den $\frac{M_a}{m_1 N_a}$ gehören, $\Phi_1', \Phi_2', \ldots, \Phi_k'$, so haben wir für das gesammte Potential

$$119) \qquad M\Phi = m_1 (N_1 \Phi_1' + N_2 \Phi_2' + \cdots + N_k \Phi_k').$$

Die Φ_a' sind Functionen, ausser von Druck und Temperatur, auch von den $x_{a2}, x_{a3}, \ldots, x_{ai}$. Hiernach ist im Gleichgewicht

$$120)\quad 0 = \Phi_1'\delta N_1 + \Phi_2'\delta N_2 + \cdots + \Phi_k'\delta N_k$$
$$+ N_1\frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{12}}\delta x_{12} + N_1\frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{13}}\delta x_{13} + \cdots + N_1\frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{1i}}\delta x_{1i}$$
$$+ N_2\frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{22}}\delta x_{22} + N_2\frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{23}}\delta x_{23} + \cdots + N_2\frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{2i}}\delta x_{2i}$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$+ N_k\frac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{k2}}\delta x_{k2} + N_k\frac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{k3}}\delta x_{k2} + \cdots + N_k\frac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{ki}}\delta x_{ki}.$$

Dazu kommen die Bedingungsgleichungen $\delta\mu_1 = \delta\mu_2 = \cdots = \delta\mu_i = 0$, also

$$121)\quad \begin{cases} \delta N_1 + \delta N_2 + \cdots + \delta N_k = 0, \\ x_{12}\delta N_1 + x_{22}\delta N_2 + \cdots + x_{k2}\delta N_k + N_1\delta x_{12} + N_2\delta x_{22} + \cdots + N_k\delta x_{k2} = 0, \\ x_{13}\delta N_1 + x_{23}\delta N_2 + \cdots + x_{k3}\delta N_k + N_1\delta x_{13} + N_2\delta x_{23} + \cdots + N_k\delta x_{k3} = 0, \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ x_{1i}\delta N_1 + x_{2i}\delta N_2 + \cdots + x_{ki}\delta N_k + N_1\delta x_{1i} + N_2\delta x_{2i} + \cdots + N_k\delta x_{ki} = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichungen haben wir nach der Methode von Lagrange mit den Factoren $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_i$ zu multipliciren und zur Gleichgewichtsbedingung zu addiren. Alsdann ergiebt sich, indem die Factoren der einzelnen Variationen gleich Null gesetzt werden,

$$122)\quad \begin{cases} \Phi_1' + \lambda_1 + \lambda_2 x_{12} + \lambda_3 x_{13} + \cdots + \lambda_i x_{1i} = 0, \\ \Phi_2' + \lambda_1 + \lambda_2 x_{22} + \lambda_3 x_{23} + \cdots + \lambda_i x_{2i} = 0, \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \Phi_k' + \lambda_1 + \lambda_2 x_{k2} + \lambda_3 x_{k3} + \cdots + \lambda_i x_{ki} = 0; \end{cases}$$

$$123)\quad \left.\begin{cases} \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 2}} + \lambda_2 = 0, \\ \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 3}} + \lambda_3 = 0, \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha i}} + \lambda_i = 0. \end{cases}\right\} \alpha = 1, 2, \ldots k.$$

Die Zahl der Gleichungen beträgt $k + k(i-1) = ki$, wozu noch die i Gleichungen unter 118) kommen. Die Gesammtzahl ist $ki + i$, entsprechend den k Grössen N, $k(i-1)$ Grössen x und i Grössen λ. Das System 123) ergiebt die Gleichungen

$$124_1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{12}} = \dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{22}} = \dfrac{\partial \Phi_3'}{\partial x_{32}} = \cdots = \dfrac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{k2}}, \\ \dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{13}} = \dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{23}} = \dfrac{\partial \Phi_3'}{\partial x_{33}} = \cdots = \dfrac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{k3}}, \\ \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{1i}} = \dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{2i}} = \dfrac{\partial \Phi_3'}{\partial x_{3i}} = \cdots = \dfrac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{ki}}. \end{cases}$$

Es sind dieselben Gleichungen, die wir früher nach Planck abgeleitet haben (S. 304).

Das System 122) aber ergiebt nach 123)

$$125_1)\qquad \begin{cases} \Phi_1' - \Phi_\alpha' - (x_{12} - x_{\alpha 2}) \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 2}} - (x_{13} - x_{\alpha 3}) \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 3}} - \cdots - (x_{1i} - x_{\alpha i}) \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha i}} = 0, \\ \Phi_2' - \Phi_\alpha' - (x_{22} - x_{\alpha 2}) \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 2}} - (x_{23} - x_{\alpha 3}) \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 3}} - \cdots - (x_{2i} - x_{\alpha i}) \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha i}} = 0, \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \Phi_k' - \Phi_\alpha' - (x_{k2} - x_{\alpha 2}) \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 2}} - (x_{k3} - x_{\alpha 3}) \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 3}} - \cdots - (x_{ki} - x_{\alpha i}) \dfrac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_{\alpha i}} = 0. \end{cases}$$

α ist irgend eine der Zahlen 1, 2, ..., k. Da die Φ_α' nur von den betreffenden $x_{\alpha 2}, x_{\alpha 3}, \ldots, x_{\alpha i}$ abhängen können, so ist für jedes Φ_l', abgesehen von $\Phi_l' = \Phi_\alpha'$

$$\frac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha\beta}} = -\frac{\partial (\Phi_l' - \Phi_\alpha')}{\partial x_{\alpha\beta}}.$$

Setzen wir also

$$\begin{array}{llll} \Phi_1' - \Phi_\alpha' = \varphi_1, & \Phi_2' - \Phi_\alpha' = \varphi_2, & \ldots, & \Phi_k' - \Phi_\alpha' = \varphi_k; \\ x_{12} - x_{\alpha 2} = \xi_{12}, & x_{13} - x_{\alpha 3} = \xi_{13}, & \ldots, & x_{1i} - x_{\alpha i} = \xi_{1i}, \\ x_{22} - x_{\alpha 2} = \xi_{22}, & x_{23} - x_{\alpha 3} = \xi_{23}, & \ldots, & x_{2i} - x_{\alpha i} = \xi_{2i}, \\ \vdots \quad \vdots & \vdots \quad \vdots & & \vdots \quad \vdots \\ x_{k2} - x_{\alpha 2} = \xi_{k3}, & x_{k3} - x_{\alpha 3} = \xi_{k3}, & \ldots, & x_{ki} - x_{\alpha i} = \xi_{ki}, \end{array}$$

so gehen die Systeme 124_1) und 125_1) über in

$$124_2)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial x_{12}} = \dfrac{\partial \varphi_2}{\partial x_{22}} = \dfrac{\partial \varphi_3}{\partial x_{32}} = \cdots = \dfrac{\partial \varphi_k}{\partial x_{k2}}, \\ \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial x_{13}} = \dfrac{\partial \varphi_2}{\partial x_{23}} = \dfrac{\partial \varphi_3}{\partial x_{33}} = \cdots = \dfrac{\partial \varphi_k}{\partial x_{k3}}, \\ \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial x_{1i}} = \dfrac{\partial \varphi_2}{\partial x_{2i}} = \dfrac{\partial \varphi_3}{\partial x_{3i}} = \cdots = \dfrac{\partial \varphi_k}{\partial x_{ki}}; \end{cases}$$

$$125_2)\quad \begin{cases} \varphi_1 + \xi_{12}\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{a2}} + \xi_{13}\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{a3}} + \cdots + \xi_{1i}\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{ai}} = 0, \\ \varphi_2 + \xi_{22}\frac{\partial \varphi_2}{\partial x_{a2}} + \xi_{23}\frac{\partial \varphi_2}{\partial x_{a3}} + \cdots + \xi_{2i}\frac{\partial \varphi_2}{\partial x_{ai}} = 0, \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ \varphi_k + \xi_{k2}\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_{a2}} + \xi_{k3}\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_{a3}} + \cdots + \xi_{ki}\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_{ai}} = 0. \end{cases}$$

Die Abhängigkeit besteht also von den Potentialdifferenzen und den Zusammensetzungsdifferenzen gegen eine Phase. Wenn einige Stoffe, wie auch die Veränderungen vor sich gehen mögen, in ihrer Zusammensetzung unverändert bleiben, wenn auch ihre Quantitäten variiren, so werden die Φ' und φ hinsichtlich der betreffenden x constant sein. Dann fallen in den obigen Gleichungen die entsprechenden fort.

Wie in allen anderen Fällen verfahren werden muss, ist hiernach klar. Die weitere Entwickelung ist aber an Beispielen bequemer darzuthun, wovon wir eines bald kennen lernen werden.

69. Näherungsgleichungen für die Energie, die Potentiale und die Entropie.

Wir haben nun die einzelnen Grössen, welche in unseren Gleichungen eine Rolle spielen, zu ermitteln, was aber nur in Näherungsformeln geschehen kann. Die Grössen beziehen sich auf das ganze System und auf die einzelnen Phasen, aus denen das System besteht. Wie sind nun die Phasen von einander zu trennen? Physikalisch können wir sagen, dass — abgesehen von Uebergangszuständen — alle Phasen entweder dampfförmig, oder flüssig oder fest sind. Wir haben also drei Zustände, in denen jede Phase auftreten kann. Dabei ist es nicht nöthig, dass eine Phase ein absolut einheitlicher Körper ist, die Phase muss nur entweder ein Dampf oder eine Flüssigkeit oder ein fester Körper sein. Sie kann aber irgend ein Gemisch oder eine Lösung oder eine Legirung u. s. f. darstellen. Nothwendig ist jedoch, dass sie sich als einheitlicher Körper verhält, und man verlangt eigentlich schon zu viel, wenn die Phase durchweg homogen sein soll. Also stellt beispielsweise ein homogenes Gemisch von n Stoffen nicht etwa n Phasen vor, wenigstens so lange nicht, als nicht Ausscheidungen von Stoffen auftreten oder Aufnahmen stattfinden. Gehen Ausscheidungen und Aufnahmen vor sich, so sind selbstverständlich die ausscheidenden und eintretenden Stoffe als besondere Phasen zu behandeln. Hieraus ergiebt sich, dass der Begriff der Phase ein etwas schwankender ist. Es kann ein Körper eine einzige Phase darstellen und dann im Laufe der Vorgänge in mehrere Phasen zerfallen.

So lange aber ein Körper alle Veränderungen, die er durchmacht oder durchmachen kann für alle Theile, aus denen er etwa zusammengesetzt ist, in ganz gleicher Weise durchmacht oder durchzumachen im Stande ist, haben wir es mit einer einzigen Phase zu thun.

Eine Mischung aus Wasser und Alkohol ist für alle physikalischen Veränderungen, die nicht Verdampfung betreffen, eine Phase. Tritt Verdampfung ein, so verdampft erfahrungsgemäss mehr Alkohol als Wasser. Der Verdampfung gegenüber verhalten sich also die beiden Bestandtheile der Mischung nicht gleich, und wir haben mit Bezug auf diese nicht mehr eine Phase, sondern eigentlich zwei Phasen. Kennt man aber das Gesetz, welches die Verdampfung der beiden Bestandtheile im Verhältniss zu einander regelt, so spielen diese beiden Phasen auch bei der Verdampfung die Rolle nur einer Phase, indessen doch nur formal, falls nicht die Gesetze ebenfalls bekannt sind, nach denen sich auch die Eigenschaften der Mischung bei fortschreitender Verdampfung ändern.

Nicht anders sind die Verhältnisse, wenn nicht bloss physikalische, sondern auch chemische Veränderungen vor sich gehen. Herr Bakhuis Roozeboom hat hierüber Betrachtungen angestellt, die ich wiederhole, weil sie mir, wenn sie auch nicht vollständig sind, doch das Richtige zu treffen scheinen [1]). Er stellt als erstes Princip auf:

> Drei Hauptformen des chemischen Gleichgewichts werden nach den Aggregatzuständen der coexistirenden Phasen unterschieden, analog den drei Formen des physikalischen Gleichgewichts:
>
> Verflüchtigung,
> Verdampfung,
> Schmelzung.

Mit der Verflüchtigung werden alle Erscheinungen verglichen, bei denen nur feste Körper und Gase auftreten, mit der Verdampfung diejenigen, bei welchen mindestens eine flüssige Phase neben einer gasförmigen auftritt, mit der Schmelzung Erscheinungen zwischen festen und flüssigen Phasen.

Die Erscheinungen der Umwandlung von Phasen gleichen Aggregatzustandes in einander dürften in der obigen Aufzählung nicht enthalten sein. Sofern solche Erscheinungen von der Oberfläche nach dem Innern fortschreiten, kann man sie unter die Erscheinungen physikalischen Gleichgewichts zwischen Phasen gleichen Aggregatzustandes einreihen. Ist das nicht der Fall, sondern ergreifen sie die ganzen Phasen, wie — bei geeigneter Versuchsanordnung — die Dissociation oder die Association, so sehe ich ein Analogon allen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 2, S. 469 ff.

falls nur mit der physikalischen Ausdehnung oder Compression. Im Ganzen würden wir also als vierte physikalische Vergleichserscheinung hinzuzufügen haben die

Deformation.

Man kann jedoch diesen Fall auch, wie den voraufgehenden, als solchen mehrerer Phasen behandeln.

Nach alledem ist allgemein eine Phase als ein aus mehreren Substanzen zusammengesetzter homogener und homogen sich verhaltender Körper zu behandeln. Seine Entropie, Energie u. s. f. wird durch die Stoffe, aus denen er besteht, und durch die Mengen dieser Stoffe bestimmt sein; ändert sich seine Zusammensetzung im Laufe eines Vorganges, so tritt auch Abhängigkeit von der Zeit und von äusseren Umständen ein. Einen Fall haben wir schon behandelt, den der idealen Gase (Bd. I, Abschn. 31, 32), an diesen schliessen wir uns auch an.

Wir beginnen mit der Entropie. Da die Gleichgewichtsbedingungen sich auf Substanzen beziehen, welche sich in einem unveränderlichen Raume befinden, müssen wir von der Darstellung der Entropie als Function des Volumens und der Temperatur ausgehen, also von der Gleichung

$$dS = c_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + c_\vartheta \frac{dv}{\vartheta},$$

welche für die Masseneinheit einer homogenen Phase gilt. Setzen wir für c_ϑ den bekannten Werth ein und integriren, so wird

$$S = S_0 + \int c_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{1}{J}\int \left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_v dv.$$

Bei idealen Gasen ist bis auf Constanten

$$\int c_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} = c_v \log \vartheta, \quad \int \left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_v dv = R \log v.$$

Setzt man

a) $$\int p\, dv = W,$$

so ist bei idealen Gasen auch

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_v = R \log v,$$

also bei solchen Gasen ebenfalls

$$S = S_0 + c_v \log \vartheta + \frac{1}{J}\left(\frac{\partial W}{c\,\vartheta}\right)_v,$$

und das dritte Glied entspricht dem Gliede $R \log v$. Nun hatten wir für ein Gemisch idealer Gase, wenn die in Abschnitt 31 benutzten Beziehungen in gleicher Bedeutung auch hier Verwendung finden,

$$1_7) \qquad M'S = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \Big[k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \Big(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a \Big) \Big],$$

oder wegen

$$\frac{\vartheta}{p} = \frac{v}{\overline{R}} = \frac{v\,m}{\overline{R}},$$

$$1_8) \quad M'S = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \Big[k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log v + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{m}{\overline{R}} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \Big(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a \Big) \Big].$$

M' ist die Masse des ganzen Gasgemisches. Nun schliesst man vielfach so: Wenn das Gasgemisch mehr und mehr verdichtet wird, so können sich, abgesehen von den beiden ersten Gliedern, die folgenden ihrer Bedeutung nach nicht ändern, sie bleiben also auch bestehen, wenn das Gas zur Flüssigkeit, und weiter auch, wenn es zum festen Körper geworden ist. Von den beiden ersten Gliedern ist das zweite aus $\frac{1}{J}\Big(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\Big)_v$ entstanden, diese Grösse also setzt man an Stelle des zweiten Gliedes ein. Das erste wird als unverändert angesehen, also belassen. Und so hätte man allgemein für alle beliebigen Substanzgemische

$$1_9) \quad M'S = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \Big[k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{1}{J}\Big(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\Big)_v + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{m}{\overline{R}} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \Big(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a \Big) \Big]$$

und $k_v^{(a)}$ wird als molekulare specifische Wärme bei constantem Volumen im idealen Gaszustande des betreffenden Theiles angesehen [1]). Dieser Schluss scheint mir hinsichtlich des ersten Gliedes nicht gerechtfertigt. Wie $\frac{\overline{R}}{J} \log v$ aus $\frac{1}{J}\Big(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\Big)_v$, eigentlich aus $\frac{1}{J}\int \Big(\frac{d\,p}{d\,\vartheta}\Big)_v d\,v$ entstanden ist, so das Glied $k_v^{(a)} \log \vartheta$ aus $m_a \int c_v^{(a)} \frac{d\vartheta}{\vartheta}$, und nur im idealen Gaszustande giebt dieses $k_v^{(a)} \log \vartheta$. Wird das Gemisch comprimirt, so tritt die Abhängigkeit des c_v von der Temperatur und den anderen Variabeln ein, ganz wie im zweiten Gliede hinsichtlich der Grösse $\frac{d\,p}{d\,\vartheta}$.

[1]) So z. B. J. J. von Laar in seinem Lehrbuch der mathematischen Chemie, S. 7 ff. Leipzig 1901.

Mindestens also muss man $k_v^{(a)}$ als eine Art mittlerer specifischer Wärme ansehen, die weder dem gasförmigen, noch dem flüssigen, noch dem festen Zustande mit Sicherheit zuzuschreiben ist, sondern entsteht, wenn man aus allen Werthen, die die specifische Wärme der Molekeln überhaupt haben kann — vom gasförmigen Zustande bei unendlich geringer Dichte angefangen, bis zum betrachteten Zustande — einen Mittelwerth nimmt. Wir lassen jedoch diese Betrachtung als angenähert zutreffend gelten. Ist v' das Volumen des ganzen Gemisches, N die Zahl aller darin enthaltenen Molekeln, so haben wir auch nach Abschn. 31 von Bd. I dieses Werkes

$$\text{b)} \qquad \frac{\vartheta}{p} = \frac{1}{\overline{R}} \frac{v'}{N} = \frac{1}{\overline{R}} \frac{v'}{\sum_{a=1}^{a=i} N_a}.$$

Setzen wir jetzt

$$\text{c)} \qquad \int p \, dv' = W',$$

so wird auch

$$1_4) \quad M' S = S' = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left[k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \left(\frac{\partial W'}{\partial \vartheta} \right)_{v'} - \frac{\overline{R}}{J} \log \overline{R} \Sigma N_a + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \left(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a \right) \right].$$

Zur Abkürzung sei

$$\text{d)} \qquad \begin{cases} \sum_{a=1}^{a=i} N_a k_v^{(a)} = k_v' \\ \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left(m_a S_0^{(a)} - \frac{\overline{R}}{J} \log \overline{R} + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\overline{R}}{m_a} \right) = S_0'. \end{cases}$$

Wir haben dann

$$1_5) \qquad S' = k_v' \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} N \left(\frac{\partial W'}{\partial \vartheta} \right)_{v'} - \frac{\overline{R}}{J} N \log N + S_0' - \frac{\overline{R}}{J} \sum_{a=1}^{a=i} N_a \log c_a.$$

Für die innere Energie, bezogen auf Masseneinheit, haben wir nach Gleichung 44) und 45) auf Seite 84 von Band I

$$dU = J c_v \, d\vartheta + (J c_\vartheta - p) \, dv.$$

Hieraus folgt durch Vergleichung mit der Ausgangsformel für dS, dass an Stelle von $\log \vartheta$ steht ϑ, an Stelle von $\frac{\partial W'}{\partial \vartheta}$ steht $\left(\vartheta \frac{\partial W'}{\partial \vartheta} - W' \right)$. In Folge des letzteren Umstandes fallen die mit $\log N$ und $\log c_a$ multiplicirten Glieder fort, und es bleibt

$$2) \qquad U' = Jk'_v\vartheta + \overline{R}N\left[\vartheta\left(\frac{\partial W'}{\partial \vartheta}\right)_{v'} - W'\right] + U'_0.$$

Nunmehr bekommen wir

$$3) \quad F' = U' - J\vartheta S' = Jk'_v\vartheta(1 - log\,\vartheta) - \overline{R}NW' + \overline{R}\vartheta N log N + \overline{R}\vartheta\sum_{a=1}^{a=i} N_a log c_a + (U'_0 - J\vartheta S'_0)$$

und

$$4) \quad \Phi' = U' - J\vartheta S' + pv' = Jk'_v\vartheta(1 - log\,\vartheta) - (\overline{R}NW' - pv') + \overline{R}\vartheta N log N + \overline{R}\vartheta\sum_{a=1}^{a=i} N_a log c_a + (U'_0 - J\vartheta S'_0).$$

Das Planck'sche thermodynamische Potential wird

$$5) \quad \Psi' = -\frac{\Phi'}{\vartheta} = Jk'_v(log\,\vartheta - 1) + \frac{\overline{R}NW' - pv'}{\vartheta} - \overline{R}N log N - \overline{R}\sum_{a=1}^{a=i} N_a log c_a - \left(\frac{U'_0}{\vartheta} - JS'_0\right).$$

Die Gleichungen 1) bis 5) sind also Näherungsformeln für Entropie, Energie, freie Energie, thermodynamisches Potential, Planck'sches Potential einer homogenen isotropen Phase in irgend welchem Zustande und bei irgend welcher Zusammensetzung. Die Näherung bezieht sich immer auf das erste Glied, und zwar sowohl hinsichtlich der Abhängigkeit von ϑ, als in Bezug auf die Feststellung der Bedeutung von k'_v. Doch ist im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht viel mehr zu erreichen.

Ausser von Volumen und Temperatur hängen die gewonnenen Ausdrücke noch ab von den Molekelzahlen N_a und den Concentrationen c. Nach den ersteren sind alle Ausdrücke linear und homogen, aber sie darum als solche Functionen mathematisch zu behandeln, wie das auch geschieht, ist unzulässig, weil auch die Concentrationen von den Molekelzahlen abhängen und logarithmisch auftreten. Es ist ebenso unzulässig, als wenn man z. B. mit den Potentialen als linearen Functionen der Temperatur operiren wollte.

70. Untersuchte Gleichgewichte.

Chemische und physikalische Gleichgewichte zwischen verschiedenen Phasen sind nunmehr in sehr grosser Zahl studirt [1]). Die Theorie hat

[1]) Ostwald's Zeitschr. f. physik. Chemie enthält eine grosse Zahl von Abhandlungen hierüber.

sich jedoch, abgesehen von der Gibbs'schen Phasenregel und einigen nur angenähert geltenden Ableitungen derselben, doch nur in wenigen Fällen anwenden lassen. Wir werden in den späteren Abschnitten manches zu erwähnen haben, hier soll nur dasjenige hervorgehoben werden, was sich unmittelbar auf die Gleichgewichtslehre bezieht. Der schon genannte Forscher Bakhuis Roozeboom hat zuerst das Gleichgewicht an Systemen, zusammengesetzt aus H_2O und jedem der Körper SO_2, Cl_2, Br_2, HCl, HBr, NH_3 und NH_4Br, studirt, und zwar in festen, flüssigen und gasförmigen Phasen [1]).

$SO_2 + 7H_2O$ ist ein fester Körper, ein Hydrat der schwefligen Säure, $H_2O + xSO_2$ ist eine flüssige Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser, wobei x eine variable Grösse, $SO_2 + zH_2O$ soll ein Dampfgemisch aus Wasserdampf und Schwefeldioxyd sein, in dem z ebenfalls variabel ist. Es sind also drei Phasen vorhanden, das feste Hydrat, die flüssige Lösung, das gasförmige Gemisch. Diese können neben einander bestehen und zwar unverändert immer nur bei einer Temperatur und einem Druck. Lässt man die Temperatur anwachsen, so kann abermals Gleichgewicht eintreten, jedoch nachdem eine Aenderung in den Phasen vorgefallen ist. Zwischen $t = -2{,}6^0$, $p = 211$ mm Hg und $t = +12{,}1^0$, $p = 1770$ mm Hg besteht die Veränderung darin, dass SO_2 in die wässerige Lösung eintritt und ebenso in das Dampfgemisch H_2O und SO_2; in der wässerigen Lösung vermehrt sich der Gehalt an SO_2, berechnet auf $7H_2O$ von 0,17 SO_2 bis 0,61 SO_2. Jeder Temperatur entspricht also ein Gleichgewicht mit bestimmt concentrirter Lösung und bestimmt concentrirtem Dampfgemisch, das Hydrat bleibt an sich ungeändert, nur verliert es an Masse. Das entspricht also der Gibbs'schen Phasenregel. Die Temperaturen und Drucke des Gleichgewichts sind folgende:

Temperatur °C.	Druck Millim. Hg	Temperatur °C.	Druck Millim. Hg
— 2,6	211	+ 6	666
2	230	7	752
— 1	262	8	870
0	297	10	1180
+ 2	390	+ 12,1	1770
+ 4	495		

Bei $t = -2{,}6$ ist die Lösung $H_2O + xSO_2$ noch flüssig, darunter gefriert sie. Bis — 6° jedoch gelang es, sie überkaltet zu erhalten, es war dann

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 1, S. 204; Bd. 2, S. 449 ff.

Temperatur	Druck Millimeter Hg	
° C.	Lösung flüssig	Lösung fest
— 3	210	206
4	176	194
6	137	177
8	—	160
— 9	—	150

Der Druck nimmt also über der festen Lösung langsamer ab als über der flüssigen, was später genauer zu behandeln sein wird.

Ueber 12,1° hinaus ist der Druck so hoch gestiegen, dass nunmehr das sonst gasförmige Schwefeldioxyd flüssig wird. Von dieser Temperatur und dem ihr entsprechenden Druck ab unterscheidet Bakhuis Roozeboom drei neue Gleichgewichtscurven. Eine für das Hydrat $SO_2 + 7H_2O$, das flüssige Schwefeldioxyd und das Dampfgemisch $H_2O + zSO_2$, eine zweite für die flüssige Schwefeldioxydlösung, das flüssige Schwefeldioxyd und für das Dampfgemisch, eine dritte für das Hydrat, die Lösung und das flüssige Schwefeldioxyd. Da er dem flüssigen Schwefeldioxyd noch einiges Wasser zuschreibt, bezeichnet er es mit $SO_2 + yH_2O$. Die vier Curven, die im Punkte $t = 12{,}1°$, $p = 1770$ mm Hg zusammentreffen, sind also:

$SO_2 + 7H_2O$, $H_2O + xSO_2$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + 7H_2O$, $SO_2 + yH_2O$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + xH_2O$, $SO_2 + yH_2O$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + 7H_2O$, $H_2O + xSO_2$, $SO_2 + yH_2O$.

y soll eine sehr kleine Zahl sein, z ist nicht bestimmt. Der vorgenannte Punkt $t = 12{,}1°$, $p = 1770$ ist also ein Vierfachpunkt, in welchem vier Phasen bestehen können, nämlich eine feste ($SO_2 + 7H_2O$), zwei flüssige ($H_2O + xSO_2$, $SO_2 + yH_2O$) und eine gasförmige ($SO_2 + zH_2O$).

Ebenso existiren im Punkte $t = -2{,}6°$, $p = 211$ mm Hg vier Phasen, nämlich zwei feste ($SO_2 + 7H_2O$, H_2O Eis), eine flüssige ($H_2O + 0{,}09\,SO_2$), eine gasförmige $SO_2 + zH_2O$. Es treffen also dort vier Curven zusammen, für:

$SO_2 + 7H_2O$, $H_2O + xSO_2$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + 7H_2O$, H_2O (Eis), $SO_2 + zH_2O$;
H_2O (Eis), $H_2O + xSO_2$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + 7H_2O$, H_2O (Eis), $H_2O + xSO_2$.

Im Ganzen haben wir eine Gleichgewichtscurve, die in zwei Vierfachpunkten endet, von denen je drei andere Gleichgewichtscurven ausgehen.

Ganz entsprechend waren die Ergebnisse an den Systemen aus H_2O und Cl_2. Von $t = -0{,}24^0$, $p = 244$ mm Hg bis $t = 28{,}7^0$, $p = 6$ Atm. coexistirten drei Phasen, nämlich das feste $Cl_2 + 8H_2O$, die Lösung $H_2O + xCl_2$, das Dampfgemisch $Cl_2 + zH_2O$. In den genannten Endpunkten hielten sich je vier Phasen im Gleichgewicht, so wie im voraufgehenden Falle, indem nur Cl_2 an Stelle von SO_2 trat.

Ebenso im Falle von H_2O und Br_2; die zusammengehörigen Zahlen von t, p, x waren hier folgende:

t ° C.	p Centim. Hg	x	t ° C.	p Centim. Hg	x
0	6,8	4,22	7	9,6	—
2	7,6	—	8	10,1	—
3	8,0	3,95	10	11,0	3,44
4	8,3	—	12,5	12,4	—
5	8,8	3,74	15,9	14,6	—
6	9,2	—			

x giebt die Theile Brom auf 100 Theile Wasser. Das feste Bromhydrat war $Br_2 + 10H_2O$.

Bei den Systemen aus H_2O und HBr liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als mehrere feste Hydrate des HBr vorhanden sind (wohl auch bei SO_2). Für die Coexistenz des festen Hydrats $HBr + 2H_2O$ mit der Lösung $H_2O + xHBr$ und dem Dampfgemisch $HBr + zH_2O$ gelten zunächst die früher angegebenen Regeln; es fand sich, wenn mit c die Concentration der flüssigen Lösung in Theilen HBr auf 1 Theil Wasser, mit N die Molekelzahl auf $2H_2O$ in dieser Lösung bezeichnet wird:

t ° C.	p Millim. Hg	c	N
— 25,0	0,1	1,755	0,78
21,8	1	—	—
18,9	3	1,855	0,84
16,8	6	—	—
14,6	12	2,000	0,89
13,0	22	—	—
12,4	28	—	—
12,0	34	2,138	0,95
11,6	44	—	—
— 11,3	52,5	2,244	1,00

In allen früheren Hydraten war die Lösung immer weniger concentrirt als das Hydrat, indem die Abscheidung der SO_2, Cl_2, Br_2 zu einer besonderen Flüssigkeit am oberen Vierfachpunkt schon auftrat, bevor die Lösung das Hydrat an Concentration erreicht hatte. Hier dagegen gelangt die Lösung, wie die Tabelle unter N zeigt, zur Concentration des Hydrats bei — 11,3°, bevor HBr sich als Flüssigkeit ausscheidet. Wir haben also auf der Gleichgewichtscurve für $HBr + 2H_2O$, $H_2O + xHBr$, $HBr + zH_2O$ einen Punkt, in welchem festes Hydrat neben flüssigem besteht, es ist der Schmelzpunkt des festen Hydrats. „Erhöht man den Druck noch weiter, so geht die Temperatur, bei welcher das Hydrat bestehen kann, wieder rückwärts. Das Hydrat besteht neben Lösungen, deren Gehalt an HBr grösser ist als im Hydrat und beständig wächst." Die zusammengehörigen Werthe sind folgende:

t °C.	p	c	N
— 11,3	525 cm Hg	2,244	1,0
11,5	1 Atm.	2,352	1,048
12,0	1¼ „	2,430	1,083
12,6	1½ „	2,486	1,107
13,3	1¾ „	—	—
14,0	2 „	2,638	1,175
14,8	2¼ „	—	—
— 15,5	2½ „	2,750	1,225

Jedoch besteht das Hydrat nur innerhalb der angegebenen Drucke, für kleinere Drucke und für grössere geht das Hydrat in Lösung über, für kleinere unter Entwickelung von HBr, für grössere unter Absorption von HBr. Es gehören also hier zu jeder Temperatur zwei Gleichgewichtsdrucke, und das Hydrat kann hiernach mit zwei Lösungen und zwei Dampfgemischen im Gleichgewicht sein.

Sobald der Punkt $t = -15{,}5$, $p = 2\frac{1}{2}$ Atm. überschritten wird und man zu niedrigeren Temperaturen übergeht, erstarrt die Lösung zu einem Gemisch des früheren Hydrats $HBr + 2H_2O$ und eines neuen Hydrats $HBr + 1H_2O$. Steigert man dagegen den Druck, so geht das frühere Hydrat $HBr + 2H_2O$ in das neue feste Hydrat $HBr + 1H_2O$ über. In letzterem Falle hat man die Gleichgewichtscurve $HBr + H_2O$, $H_2O + xHBr$, $HBr + zH_2O$, die sich ganz so verhält wie die entsprechenden früheren Gleichgewichtscurven, denn nunmehr enthält die Lösung immer weniger HBr als das Hydrat im Verhältniss zu H_2O, und steigenden Temperaturen entsprechen durchweg steigende Drucke. Die zusammengehörigen Zahlen sind:

t °C.	p Atm.	c	t °C.	p Atm.	c
— 15,5	$2^1/_2$	2,75	— 7,2	6	3,11
14,8	$2^3/_4$	—	5,8	7	2,25
14.0	3	2,79	4,7	8	3,40
11,0	4	2,90	4,0	9	—
— 8,7	5	3,00	— 3,3	$10^1/_2$	3,75

Bei $t = -3{,}3$, $p = 10^1/_2$ Atm. tritt verflüssigtes HBr (wie früher $HBr + y H_2O$) auf, und dieser Punkt ist wieder ein Vierfachpunkt, die Zahl x ist in diesem Punkte 0,83.

Geht man vom früher bezeichneten unteren Vierfachpunkt $t = -15{,}5^0$, $p = 2^1/_2$ Atm. auf diejenige Gleichgewichtscurve über, für welche die Lösung erstarrt ist, so hat man ein Gleichgewicht zwischen den beiden Hydraten $HBr + 2H_2O$ und $HBr + 1H_2O$ und dem Dampfgemisch $HBr + zH_2O$. Fallende Temperaturen entsprechen dem fallenden Drucke, und zwar wird bei $-28{,}5^0$ wieder Atmosphärendruck erreicht. Im unteren Vierfachpunkt selbst coexistiren

$$HBr + 2H_2O \text{ fest},$$
$$HBr + 1H_2O \text{ fest},$$
$$2H_2O + 1{,}225\,HBr \text{ flüssig},$$
$$HBr + zH_2O \text{ dampfförmig}.$$

Das System HCl und H_2O scheint sich ganz ebenso zu verhalten, wie das vorstehend behandelte.

Noch complicirter sind die Verhältnisse bei dem System NH_4Br und NH_3, weil drei feste Verbindungen in Frage kommen: $NH_4Br + 1NH_3$, $NH_4Br + 3NH_3$, $NH_4Br + 6NH_3$. Bei gewissen Drucken und Temperaturen besteht Gleichgewicht zwischen den festen Körpern NH_4Br, $NH_4Br + 1NH_3$ und dem Gase NH_3. Bei höheren Drucken, die zu entsprechenden Temperaturen gehören, tritt an Stelle des festen Körpers NH_4Br der ebenfalls feste $NH_4Br + 3NH_3$. Das Gleichgewicht erhält sich mindestens von $t = -21^0$, $p = 16{,}2$ cm Hg bis $t = +6{,}5$, $p = 81{,}5$ cm Hg. Ueber den letztgenannten Punkt hinaus verwandelt sich bei steigendem Druck der Körper $NH_4Br + 1NH_3$ in eine Flüssigkeit, und nun besteht das Gleichgewicht zwischen dem zweiten festen Körper, dem Gase NH_3 und der Flüssigkeit $NH_4Br + xNH_3$. Dieses Gleichgewicht kann durch Ueberkühlung bis -10^0 verfolgt werden, falls der feste Körper mit $3NH_3$ fehlt; die zusammengehörigen Zahlen sind:

t °C.	p in Centimeter $NH_4Br + NH_3$ fest	flüssig	c
− 10	42,7	40,5	2,76
− 5	57,7	51,2	2,72
0	68,8	63,5	2,68
+ 5	77,0	78,0	2,64
6,5	81,5	81,5	2,63
10	—	94,2	2,59
15	—	113,2	2,55
20	—	135,0	2,50
+ 25	—	159,0	2,45

Die Spannung des Gases (NH_3) nimmt über der festen Phase langsamer ab mit fallender Temperatur als über der flüssigen, analog dem Beispiel für H_2O und SO_2.

Die bisher studirten Gleichgewichte beziehen sich auf Verhältnisse, die mit Temperatur und Druck variiren. Ich führe weitere, von demselben Forscher und von anderen studirte Gleichgewichte bei constanten Temperaturen an, bei welchen die Mengenverhältnisse der Stoffe geändert werden.

Es handelt sich um das Gleichgewicht zwischen wässerigen Lösungen von Salmiak und Eisenchlorid [1]) mit einfachen Salzen, Doppelsalzen und Mischkrystallen. Die Lösung besteht in NH_4Cl und $FeCl_3$ in H_2O.

Das Salz, mit dem die Lösung im Gleichgewicht sein kann, war $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$, das Doppelsalz $4\,NH_4Cl\,Fe_2Cl_6 + 2\,H_2O$. Ueber die Zusammensetzung der Mischkrystalle besteht trotz der eingehenden späteren Untersuchungen von E. C. J. Mohr [2]) keine Sicherheit. Nach diesen handelt es sich wahrscheinlich um das vorgenannte Doppelsalz, gemischt mit Salmiak.

Bakhuis Roozeboom hat die Gleichgewichte bei 15° C. studirt, E. C. J. Mohr hat diese Untersuchung nochmals ausgeführt und sie durch solche bei 25°, 35°, 45° vervollständigt [3]). Die Gleichgewichtscurven haben bei diesen verschiedenen Temperaturen sehr ähnlichen Verlauf. Sie bestehen je aus drei Theilen, die sich zu zweien an einander schliessen, so dass man vollständige Gleichgewichtscurven bei jeder Temperatur mit je zwei Einknickungen hat. Nimmt man als Abscissen die Anzahl Molekeln NH_4Cl auf $100\,H_2O$, als Ordinaten die entsprechende Anzahl Molekeln $FeCl_3$ auf $100\,H_2O$, so sind die drei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 10, S. 147 ff.
[2]) l. c. Bd. 27, S. 216 ff.
[3]) l. c.

Theile der jeweiligen isothermischen Gleichgewichtscurve Linienstücke, die bei höherer Temperatur beiden Axen die convexe Seite zukehren: bei niederen Temperaturen wendet der der Ordinatenaxe benachbarte Theil mehr und mehr dieser Axe seine concave Seite zu. Im Uebrigen ist der Verlauf der Curven in allen Temperaturen fast der nämliche. Es genügt daher, für eine dieser Curven die Zahlen anzugeben, wofür ich nach Bakhuis Roozeboom die bei 15° wähle. Demnach haben wir:

Erste Phase: Wässerige Lösung von NH_4Cl und $FeCl_3$				Zweite Phase: Salze und Mischkrystalle
In 100 Thln. H_2O		Auf 100 Molekeln H_2O		
NH_4Cl x	$FeCl_3$ y	NH_4Cl x_1	$FeCl_3$ y_1	
0	83,88	0	9,30	$Fe_2Cl_6 + 12H_2O$
3,24	86,32	1,09	9,57	„ „
4,03	91,61	1,36	9,93	„ + Doppelsalz
5,92	83,64	2,00	9,27	Doppelsalz
8,31	78,77	2,79	8,71	„
9,21	77,54	3,11	8,60	„
12,08	73,20	4,05	8,09	„
15,53	69,01	5,22	7,65	„
19,12	64,83	6,41	7,18	„
22,88	61,28	7,70	6,79	„
32,04	56,00	10,78	6,21	„
23,21	60,83	7,82	6,75	7,29 Proc. Mischkrystalle
23,05	59,90	7,76	6,64	7,10 „ „
22,63	53,47	7,62	5,94	5,55 „ „
22,85	49,30	7,69	5,71	5,00 „ „
22,90	45,42	7,70	5,03	4,40 „ „
23,00	42,92	7,74	4,76	2,25 „ „
23,23	39,12	7,81	4,34	3,80 „ „
23,05	34,56	7,76	3,83	3,06 „ „
25,33	25,43	8,52	2,82	1,64 „ „
28,41	15,33	9,60	1,70	0,94 „ „
32,55	6,15	10,95	0,68	0,31 „ „
35,30	0	11,88	0	NH_4Cl

Die Zusammenstellung lehrt, bei welcher Zusammensetzung der flüssigen Lösung diese mit den in der letzten Spalte genannten festen Stoffen sich im Gleichgewicht befand. Beziehen wir uns auf die molekulare Zusammensetzung, so bestand also bis zum Punkte $x_1 = 1{,}36$, $y_1 = 9{,}93$ die Lösung neben festem Eisenchloridhydrat, wobei bereits bei diesem Punkte etwas Doppelsalz auftrat. Das giebt den ersten

in Bezug auf die x-Axe steigenden Theil der Gleichgewichtscurve. Im zweiten sich ihm eckig anschliessenden und in Bezug auf die x-Axe fallenden Theil der Curve besteht das Gleichgewicht der Lösung bis $x_1 = 10{,}78$, $y_1 = 6{,}21$ gegen festes ausgeschiedenes Doppelsalz. Im dritten noch weiter fallenden mit Bezug auf die Mischkrystalle. In den Treffpunkten dieser drei Theile kann die Lösung mit dem Salz und dem Doppelsalz bezw. mit dem Doppelsalz und den Mischkrystallen im Gleichgewicht sein, also jedesmal mit zwei festen Körpern. Während man nun von dem ersten Treffpunkte durch Zusatz von Salmiak sofort auf den zweiten Theil der Curve gelangt, kann man vom zweiten Treffpunkte aus bei fernerem Zusatz von Salmiak den zweiten Theil der Curve noch weiterführen, man erhält dann aber labile Zustände, indem etwa sich ausscheidendes Doppelsalz alsbald sich in Mischkrystalle umsetzt. Stabiles Gleichgewicht ist also, sobald der Gehalt an Eisenchlorid unter eine bestimmte Grenze sinkt, nur möglich gegen die Mischkrystalle als feste Phase, ebenso wie hinter dem ersten Treffpunkte nur gegen das Doppelsalz, wenn der Gehalt an Salmiak eine gewisse Höhe überschritten hat.

Wenn man solche Gleichgewichtscurven für mehrere Temperaturen herstellt und durch die entsprechenden Treffpunkte der Theile dieser Curven eine Linie führt, so bildet diese eine neue Gleichgewichtslinie für drei Phasen, wovon zwei feste sind. Wir haben zwei solche Linien, eine mit den festen Phasen Eisenchloridhydrat und Doppelsalz, und die zweite mit deren Doppelsalz und Mischkrystallen. Bei diesen Gleichgewichtslinien sind variabel die Zusammensetzung der Lösung und die Temperatur. Die schon angeführten Versuche Mohr's lehren, dass im ersten Falle das Gleichgewicht wesentlich von dem Gehalt an Eisenchlorid, im zweiten wesentlich von dem an Salmiak abhängt, so dass wir es auch bei diesen Gleichgewichtscurven nur mit zwei Variabeln zu thun haben, Temperatur und Eisenchloridgehalt bezw. Salmiakgehalt. Die Temperaturen wachsen mit wachsendem Gehalt an Chlorid bezw. Salmiak; das heisst, mit wachsender Temperatur muss die Lösung mehr und mehr Eisenchlorid bezw. Salmiak enthalten, wenn sie mit den beiden festen Phasen Eisenchloridhydrat und Doppelsalz bezw. Doppelsalz und Mischkrystalle im Gleichgewicht sein soll.

Die bisher behandelten Beispiele zeigen bereits, wie verwickelt unter Umständen die Erscheinungen schon beim Gleichgewicht weniger Substanzen sein können. Ich führe noch ein Beispiel an, welches in dieser Beziehung ungemein lehrreich ist.

Es handelt sich um das Gleichgewicht zwischen Wasser, Phenol (C_6H_6O) und Anilin (C_6H_7N), davon ist Phenol bis zu 40° C. oder mehr, Anilin bis — 8° C. fest. Die in Betracht kommende Untersuchung rührt von Schreinemakers her[1]). Wir haben also zunächst an-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 29, S. 577 ff.; Bd. 30, S. 460 ff.

scheinend drei Phasen. Da jedoch diese Phasen sich in einander lösen, so kann man auch noch Lösungen von Wasser und Phenol, Wasser und Anilin, und Phenol und Anilin haben. Die Lösung von Phenol und Anilin in Wasser geht nun (S. 439) so vor sich, dass sich zwei Schichten bilden, eine mit vielem Phenol bezw. Anilin, eine mit wenigem. Also giebt eine solche Lösung schon zwei Phasen. Sodann kann aus der Phenol-Anilinlösung eine bis etwa 30° feste Verbindung von Phenol und Anilin ausfallen, welche nach der Formel $C_6H_5 . NH_2 . HO . C_6H_5$ zusammengesetzt ist und eine neue Phase ergiebt. Endlich haben wir das Dampfgemisch als Phase. Von letzterem sehen wir ab.

Nimmt man erst Wasser und Phenol und geht von tiefen Temperaturen aus, so hat man die beiden festen Phasen Eis und Phenol. Erhöht man die Temperatur, so wird zuletzt Eis schmelzen, Phenol löst sich dann im Wasser, dadurch wird die Schmelztemperatur herabgedrückt. Bei — 0,9° soll bereits Lösung vorhanden sein. Nunmehr haben wir Eis und Phenol und Phenollösung im Gleichgewicht. Wenn alles Eis geschmolzen ist, was bei weiterer Temperaturerhöhung bis 0° geschehen ist, bleibt nur Phenol und Lösung. Von $t = -0{,}9°$ bis $t = 0°$ geht also eine Gleichgewichtscurve für Eis und Phenol und eine zweite für Phenol und Phenollösung. Die erste ist bei $t = 0°$ zu Ende, die zweite geht weiter. Bei Temperaturerhöhung über 0° hinaus bereitet sich nun in der Lösung die Schichtung vor, wodurch diese Lösung als aus zwei Phasen bestehend angesehen werden kann, bei $t = 1{,}5°$ haben wir dann Phenol, schwache Lösung, starke Lösung. Von $t = 1{,}5°$ gehen also abermals zwei Curven aus, eine für Phenol und die schwache Lösung, eine andere für die beiden Lösungen, also eine für eine feste und flüssige Phase, die andere für zwei flüssige Phasen. Auf der letzteren giebt es einen Punkt, in welchem beide Lösungen einander gleich werden, zu welchem man auf doppelte Weise gelangen kann, durch Stärkung der schwachen oder durch Schwächung der starken Lösung. Kühlt man diese Phase ab, so scheidet sich zuletzt Phenol aus.

Wasser und Anilin verhalten sich ganz analog; wenn man jedoch die beiden Lösungen abkühlt, so scheidet sich nicht Anilin aus, sondern Eis. Also giebt es eine Temperatur, sie beträgt — 0,5°, bei welcher die drei Phasen Eis, schwache Anilinlösung, starke Anilinlösung im Gleichgewicht sind. Von dieser Temperatur ab gehen wieder zwei Gleichgewichtscurven, eine für Eis und die starke Lösung, die andere für die beiden Löungen, jene endet wieder bei 0°. Ausserdem muss es noch eine Curve geben für Eis und die schwache Lösung. Kühlt man das System Eis-Starke Lösung ab, so scheidet sich bei — 12° festes Anilin aus und es bleibt eine dritte mittlere Lösung. Bei — 12° haben wir also die drei Phasen Eis, Anilin, mittlere Lösung. Gehen wir dann von — 12° zu höheren Temperaturen, so gilt eine

Curve für Eis und jene mittlere Lösung, eine zweite für Anilin und mittlere Lösung. Erstere wird in 0^0, letztere in -8^0 (Schmelzpunkt des Anilins) enden. Zuletzt Phenol und Anilin. Die Lösung ist einheitlich, doch tritt die schon genannte Verbindung dieser Stoffe auf. Gehen wir von 40^0, dem Schmelzpunkt des Phenols, nach niederen Temperaturen, so haben wir zunächst eine Curve, in der festes Phenol mit Phenol-Anilinlösung im Gleichgewicht ist. Bei etwa $+15^0$ fällt jene Verbindung aus, und es geht von dieser Temperatur eine neue Curve aus, welche das Gleichgewicht mit dieser darstellt. Da diese Verbindung für sich erst bei 30^0 schmilzt (mit Phenol zusammen wie wir sahen bei 15^0), so kann man das Gleichgewicht der Lösung gegen sie zu höheren Temperaturen, bis 30^0, führen. Von 30^0 ab zu niederen Temperaturen übergehend, hat man das Gleichgewicht der Lösung gegen die feste Verbindung bis zu einer Temperatur -12^0. Bei dieser Temperatur würden Anilin und diese Verbindung zusammen schmelzen, und da Anilin für sich bei -8^0 schmilzt, führt von $t = -8^0$ nach $t = -12^0$ noch eine Gleichgewichtscurve zwischen festem Anilin und Lösung. Im Ganzen haben wir also drei Curven; von $t = 40^0$ bis $t = 15^0$ Phenol und Lösung, $t = 15^0$ bis $t = 30^0$ und $t = 30^0$ bis $t = -12^0$ Phenol-Anilinverbindung und Lösung, von $t = -8^0$ bis $t = -12^0$ Anilin und Lösung. In den beiden Scheidungspunkten zwischen den drei Curven bestehen die Phasen Phenol, Verbindung, Lösung bezw. Verbindung, Anilinlösung.

Folgende Tabelle stellt die Verhältnisse für diesen Fall dar.

Lösung Phenol-Anilin im Gleichgewicht mit

Phenol		Verbindung Phenol-Anilin		Anilin	
Temp. ° C.	Molen Anilin	Temp. ° C.	Molen Anilin	Temp. ° C.	Molen Anilin
+ 37,3	4,0	+ 16,2	23,4	− 11,4	92,4
35,0	6,5	18,0	25,4	9,5	94,8
32,0	9,8	22,7	30,1	8,1	96,9
29,5	11,6	24,9	33 7	7,1	98,5
25,3	15,4	27,7	37,3	− 6,1	100
+ 18,5	20,4	29,9	45,2		
		29,5	55.5		
		27.5	60.9		
		27,3	62,8		
		22,0	70,1		
		16,5	76,1		
		+ 5,7	83,2		
		− 5,2	89,2		

So mannigfaltig und verwickelt sind die Verhältnisse schon, wenn auch nur zwei der Stoffe benutzt werden. Viel bedeutender wird natürlich die Zahl der Möglichkeiten, wenn man die drei Stoffe zusammen bringt. Die Lösung enthält nun Phenol und Anilin, und da jeder dieser beiden Stoffe mit Wasser geschichtete Lösung giebt, so hat man auch hier zwei solche Lösungen mit viel Phenol und Anilin und mit wenig Phenol und Anilin. Bei einer Temperatur sind die Schichten von einander nicht mehr zu trennen. Diese kritische Mischungstemperatur, wie sie allgemein genannt wird, ist nach dem relativen Gehalt an Phenol und Anilin verschieden und abhängig von der Lösung, von der man ausgeht. Folgende Zusammenstellung zeigt, in welcher Weise ersteres stattfindet, wenn die Ausgangslösung die von Phenol-Anilin ist.

Molen Anilin auf 100 Molen Phenol + Anilin:

0	11,58	25,4	37,3	50	62,8	76,07	87,66	100

Kritische Mischungstemperatur:

68°	95°	114,5°	127°	139,5°	148°	155,5°	163°	167°

Die kritische Temperatur steigt also mit wachsendem Anilingehalt, und sie bedeutet die höchste Temperatur, bei der man durch Zufügung von Wasser noch zwei Schichten in der Lösung erhalten kann. Identisch sind die Schichten nicht, wenigstens nicht, wenn die Lösung Phenol und Anilin enthält. Die Zusammensetzung der Lösung bei dieser kritischen Temperatur ist z. B. für

68° C.

Proc. Wasser	Proc. Phenol
65	35

95° C.

Proc. Wasser	Proc. Phenol	Proc. Anilin
69,9	26,6	3,5

148° C.

Proc. Wasser	Proc. Phenol	Proc. Anilin
65	13,2	21,8

In Bezug auf Wasser ändert sich also die Zusammensetzung wenig. Wie sich aber dabei die schwache Lösung zur starken verhält, ist aus folgendem Beispiel für 95° zu ersehen.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Das vorige betraf die kritischen Mischungstemperaturen, wenn man zu einer Phenol-Anilinlösung Wasser hinzufügt. Es ist erst nur eine Schicht vorhanden, es bilden sich nach Hinzufügung von Wasser zwei Schichten, die sich unter einander erhalten, die Schichten verschwinden wieder, sobald die Temperatur den angegebenen kritischen Werth erreicht hat. Andere kritische Temperaturen erhält man, wenn man zu einer Lösung von Phenol in Wasser, die schon zwei Schichten hat, Anilin hinzufügt. So ist die

Proc. Wasser	Proc. Phenol	Proc. Anilin
93	0	7
92	4,1	3,9
89	8,3	2,7
69,9	26,6	3,5
30	52,4	17,6
23	48,5	28,5
17	41,7	41,3
13	32,9	54,1
12	21,8	66,2
8	0	92

Molenzahl Phenol auf 100 Phenol + Wasser:

0 2,2 9,6 25,1

Kritische Mischungstemperatur:

167 162 176 110 °C.

Noch andere solche Temperaturen würden sich ergeben, wenn man zur Lösung Anilin + Wasser Phenol hinzufügen würde. Solche kritische Temperaturen für geschichtete Lösungen sind von Herrn Schreinemakers auch für andere Lösungen nachgewiesen, so für Wasser, Chlornatrium, Phenol; Wasser, Alkohol, Phenol; Wasser, Alkohol, Bernsteinsäurenitril und auch sonst bekannt (S. 439 u. a. O.). Demnach sind Vorgänge dieser Art kaum umkehrbar.

Das betrifft alles also die Gleichgewichte der flüssigen Phasen, und wir sehen, dass solche Gleichgewichte für geschichtete Lösungen bestehen können, bis zu einer gewissen Temperatur. Gleichgewichte zwischen einer festen Phase (Eis, Phenol, Anilin, Phenol-Anilin) und der geschichteten Lösung haben wir ebenfalls schon kennen gelernt.

Für die mathematische Behandlung des Problems könnte ich auf die allgemeinen Entwickelungen (S. 325 ff.) hinweisen. Ich will sie jedoch, da es sich um ein Beispiel handelt, nach Herrn Schreinemakers durchführen. Es mögen vorhanden sein z. B.:

in der starken Lösung
auf . . . . . 1 Mol. Phenol, x_1 Mol. Anilin, y_1 Mol. Wasser,
in der schwachen Lösung
auf . . . . . 1 „ „ x_2 „ „ y_2 „ „
in der festen Phase auf . 1 „ „ α „ „ β „ „

Die zugehörigen Potentiale (für 1 Mol. Phenol, x_1 bezw. x_2, bezw. α Molekeln Anilin, y_1 bezw. y_2 bezw. β Molekeln Wasser) seien

Φ_1', Φ_2', Φ_3', die Zahl Molekeln Phenol in jeder Phase N_1, N_2, N_3 (also die Anilin $N_1 x_1 + N_2 x_2 + N_3 \alpha$, die Wasser $N_1 y_1 + N_2 y_2 + N_3 \beta$), so ist das Potential aller Phasen zusammen $N_1 \Phi_1' + N_2 \Phi_2' + N_3 \Phi_3'$. Die Gleichgewichtsbedingung wird hiernach

$$\text{a)}\quad \Phi_1' dN_1 + \Phi_2' dN_2 + \Phi_3' dN_3$$

$$+ N_1 \frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1} dx_1 + N_1 \frac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1} dy_1 + N_2 \frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_2} dx_2 + N_2 \frac{\partial \Phi_2'}{\partial y_2} dy_2 = 0,$$

da die Zusammensetzung der festen Phase sich nicht ändern kann. Zugleich muss sein:

für das Phenol

$$\text{b)}\quad dN_1 + dN_2 + dN_3 = 0,$$

für das Anilin

$$\text{c)}\quad x_1 dN_1 + x_2 dN_2 + \alpha dN_3 + N_1 dx_1 + N_2 dx_2 = 0,$$

für das Wasser

$$\text{d)}\quad y_1 dN_1 + y_2 dN_2 + \beta dN_3 + N_1 dy_1 + N_2 dy_2 = 0.$$

Multiplicirt man diese drei Bedingungsgleichungen mit λ_1, λ_2, λ_3, addirt zur Gleichgewichtsgleichung und setzt die Factoren der Differentiale Null, so folgt (vergl. S. 326):

$$\text{e)}\quad \begin{cases} \Phi_1' + \lambda_1 + \lambda_2 x_1 + \lambda_3 y_1 = 0, \\ \Phi_2' + \lambda_1 + \lambda_2 x_2 + \lambda_3 y_2 = 0, \\ \Phi_3' + \lambda_1 + \lambda_2 \alpha + \lambda_3 \beta = 0; \end{cases}$$

$$\text{f)}\quad \begin{cases} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1} + \lambda_2 = 0, \\ \frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_2} + \lambda_2 = 0; \end{cases}$$

$$\text{g)}\quad \begin{cases} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1} + \lambda_3 = 0, \\ \frac{\partial \Phi_2'}{\partial y_2} + \lambda_3 = 0. \end{cases}$$

Die letzten vier Gleichungen ergeben sofort

$$\text{h}_1)\quad \frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1} = \frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_2}, \qquad \frac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1} = \frac{\partial \Phi_2'}{\partial y_2},$$

und ausserdem die Werthe für λ_2 und λ_3, so dass aus den drei ersten Gleichungen dann folgt

$$i_1)\quad \begin{cases} \Phi_1' - \Phi_3' - (x_1 - \alpha)\dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1} - (y_1 - \beta)\dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1} = 0, \\ \Phi_2' - \Phi_3' - (x_2 - \alpha)\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial x_2} - (y_2 - \beta)\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial y_2} = 0. \end{cases}$$

Die vier Gleichungen lassen $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1}$ und $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1}$, also auch $\frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_2}$, $\frac{\partial \Phi_2'}{\partial y_2}$ als Functionen der Potentialdifferenzen und der Zusammensetzungsdifferenzen ermitteln. Da Φ_3' nicht von x_1, x_2, y_1, y_2 abhängt und man deshalb auch hat

$$h_2)\quad \frac{\partial (\Phi_1' - \Phi_3')}{\partial x_1} = \frac{\partial (\Phi_2' - \Phi_3')}{\partial x_2},\quad \frac{\partial (\Phi_1' - \Phi_3')}{\partial y_1} = \frac{\partial (\Phi_2' - \Phi_3')}{\partial y_2},$$

so geben die beiden letzten Gleichungen, indem

$$k)\quad \begin{cases} \Phi_1' - \Phi_3' = \varphi_1, \quad \Phi_2' - \Phi_3' = \varphi_2; \\ x_1 - \alpha = \xi_1, \quad x_2 - \alpha = \xi_2; \\ y_1 - \beta = \eta_1, \quad y_2 - \beta = \eta_2 \end{cases}$$

gesetzt wird, auch

$$i_2)\quad \begin{cases} \varphi_1 - \xi_1 \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial \xi_1} - \eta_1 \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial \eta_1} = 0, \\ \varphi_2 - \xi_2 \dfrac{\partial \varphi_2}{\partial \xi_2} - \eta_2 \dfrac{\partial \varphi_2}{\partial \eta_2} = 0; \end{cases}$$

$$h_3)\quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial \xi_1} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial \xi_2},\quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial \eta_1} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial \eta_2},$$

wo nur noch die Potentialdifferenzen der beiden Lösungen gegen die feste Phase vertreten sind. Das Gleichgewicht hängt also lediglich von diesen Differenzen ab, was auch von vornherein einzusehen war.

Aendern wir nun die Temperatur des Systems, so erhalten auch die Variabeln x_1, y_1, x_2, y_2 andere Werthe. Hiernach wird, indem wir z. B. die erste der Gleichungen unter h_1) differenziren:

$$\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1^2} dx_1 + \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1} dy_1 + \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial \vartheta} d\vartheta = \frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial x_2^2} dx_2 + \frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial x_2 \partial y_2} dy_2 + \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial x_2 \partial \vartheta} d\vartheta.$$

Es ist aber nach Gleichung 107) auf Seite 103 des ersten Bandes dieses Werkes $\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} = -JS$, also wird

$$\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1^2}\, dx_1 + \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1}\, dy_1 - \frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial x_2^2}\, dx_2 - \frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial x_2 \partial y_2}\, dy_2 = J\left(\frac{\partial S_1'}{\partial x_1} - \frac{\partial S_2'}{\partial x_2}\right) d\vartheta.$$

Die erste Gleichung unter i) differenzirt, giebt

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1}\, dx_1 + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1}\, dy_1 - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1}\, dx_1 - (x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1^2}\, dx_1 - (x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1}\, dy_1 - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1}\, dy_1 - (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial y_1 \partial x_1}\, dx_1 - (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial y_1^2}\, dy_1 + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \vartheta}\, d\vartheta - \frac{\partial \Phi_3'}{\partial \vartheta}\, d\vartheta - (x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial \vartheta}\, d\vartheta - (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial y_1 \partial \vartheta}\, d\vartheta = 0,$$

woraus folgt

$$\left[(x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1^2} + (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1}\right] dx_1 + \left[(x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1} + (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial y_1^2}\right] dy_1 = -J\left[S_1' - S_3' - (x_1 - \alpha)\frac{\partial S_1'}{\partial x_1} - (y_1 - \beta)\frac{\partial S_1'}{\partial y_1}\right] d\vartheta.$$

Es sei nun das Gesammtpotential Φ' und die Gesammtentropie S', also

$$\Phi' = \Phi_1' + \Phi_2' + \Phi_3', \quad S' = S_1' + S_2' + S_3',$$

so haben wir auch

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1} = \frac{\partial \Phi'}{\partial x_1} \text{ u. s. f.},$$

$$\frac{\partial S_1'}{\partial x_1} = \frac{\partial S'}{\partial x_1} \text{ u. s. f.}$$

Setzen wir

$$r_1 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x_1^2}, \quad s_1 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x_1 \partial y_1}, \quad t_1 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial y_1^2},$$

$$r_2 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x_2^2}, \quad s_2 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x_2 \partial y_2}, \quad t_2 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial y_2^2},$$

so ergiebt die Differentiation aller Gleichungen unter h_1) und i)

$$
\text{l}_1)\quad
\begin{cases}
r_1 dx_1 + s_1 dy_1 - r_2 dx_2 - s_2 dy_2 = J\left(\dfrac{\partial S'}{\partial x_1} - \dfrac{\partial S'}{\partial x_2}\right) d\vartheta, \\
s_1 dx_1 + t_1 dy_1 - s_2 dx_2 - t_2 dy_2 = J\left(\dfrac{\partial S'}{\partial y_1} - \dfrac{\partial S'}{\partial y_2}\right) d\vartheta; \\
[r_1 (x_1 - \alpha) + s_1 (y_1 - \beta)]\, dx_1 + [s_1 (x_1 - \alpha) + t_1 (y_1 - \beta)]\, dy_1 \\
\quad = - J\left[S_1' - S_3' - (x_1 - \alpha)\dfrac{\partial S'}{\partial x_1} - (y_1 - \beta)\dfrac{\partial S'}{\partial y_1}\right] d\vartheta, \\
[r_2 (x_2 - \alpha) + s_2 (y_2 - \beta)]\, dx_2 + [s_2 (x_2 - \alpha) + t_2 (y_2 - \beta)]\, dy_2 \\
= - J\left[S_2' - S_3' - (x_2 - \alpha)\dfrac{\partial S'}{\partial x_2} - (y_2 - \beta)\dfrac{\partial S'}{\partial y_2}\right] d\vartheta.
\end{cases}
$$

Aus diesen vier Gleichungen sind dx_1, dy_1, dx_2, dy_2 als Functionen von $d\vartheta$ zu berechnen und es ist in den Werthen

$$\frac{d\vartheta}{dx_1}, \quad \frac{d\vartheta}{dx_2}, \quad \frac{d\vartheta}{dy_1}, \quad \frac{d\vartheta}{dy_2}$$

der Zähler die Determinante der Coëfficienten.

Dieselben Gleichungen bleiben bestehen, wenn wir wie früher statt der Potentiale ihre Differenzen φ einsetzen und statt der Entropieen ebenfalls ihre Differenzen. Machen wir also

$$S_1' - S_3' = \omega_1, \qquad S_2' - S_3' = \omega_2,$$

so gelten alle Formeln, nur ist zu setzen

$$\varrho_1 = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial \xi_1^2}, \quad \sigma_1 = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial \xi_1 \partial \eta_1}, \quad \tau_1 = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial \eta_1^2};$$

$$\varrho_2 = \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial \xi_2^2}, \quad \sigma_2 = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial \xi_2 \partial \eta_2}, \quad \tau_2 = \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial \eta_2^2};$$

an Stelle von r_1, s_1, t_1, r_2, s_2, t_2, ferner $\dfrac{\partial \omega_1}{\partial \xi_1}$, $\dfrac{\partial \omega_1}{\partial \eta_1}$, $\dfrac{\partial \omega_2}{\partial \xi_2}$, $\dfrac{\partial \omega_2}{\partial \eta_2}$ an Stelle von $\dfrac{\partial S'}{\partial x_1}$, $\dfrac{\partial S'}{\partial y_1}$, $\dfrac{\partial S'}{\partial x_2}$, $\dfrac{\partial S'}{\partial y_2}$ und ω_1, ω_2 für $S'_1 - S'_3$, $S'_2 - S'_3$. Also hängen auch die Aenderungen der Werthe von dx_1, dy_1, dx_2, dy_2 bei Variation der Temperatur nicht von den Potentialen und Entropieen selbst, sondern von deren Unterschieden gegen einander ab, was ebenfalls zu erwarten ist. φ_1, ω_1 ist die Aenderung des Potentials bezw. der Entropie beim Ausfallen der festen Phase aus der starken, φ_2, ω_2 die entsprechende Aenderung beim Ausfallen aus der schwachen Lösung. Doch braucht selbstverständlich ein solches Ausfallen der festen Phase aus einer der Lösungen thatsächlich nicht statt zu finden. Die Gleichungen aber sind

$$l_2)\quad \begin{cases} \varrho_1 d\xi_1 + \sigma_1 d\eta_1 - \varrho_2 d\xi_2 - \sigma_2 d\eta_2 = J\left(\dfrac{\partial \omega_1}{\partial \xi_1} - \dfrac{\partial \omega_2}{\partial \xi_2}\right) d\vartheta, \\ \sigma_1 d\xi_1 + \tau_1 d\eta_1 - \sigma_2 d\xi_2 - \tau_2 d\eta_2 = J\left(\dfrac{\partial \omega_1}{\partial \eta_1} - \dfrac{\partial \omega_2}{\partial \eta_2}\right) d\vartheta; \\ (\varrho_1 \xi_1 + \sigma_1 \eta_1)\, d\xi_1 + (\sigma_1 \xi_1 + \tau_1 \eta_1)\, d\eta_1 \\ \qquad = -J\left(\omega_1 - \xi_1 \dfrac{\partial \omega_1}{\partial \xi_1} - \eta_1 \dfrac{\partial \omega_1}{\partial \eta_1}\right) d\vartheta. \\ (\varrho_2 \xi_2 + \sigma_2 \eta_2)\, d\xi_2 + (\sigma_2 \xi_2 + \tau_2 \eta_2)\, d\eta_2 \\ \qquad = -J\left(\omega_2 - \xi_2 \dfrac{\partial \omega_2}{\partial \xi_2} - \eta_2 \dfrac{\partial \omega_2}{\partial \eta_2}\right) d\vartheta. \end{cases}$$

Bilden wir nun die Werthe von $\frac{d\vartheta}{d\xi_1}$, $\frac{d\vartheta}{d\eta_1}$, $\frac{d\vartheta}{d\xi_2}$, $\frac{d\vartheta}{d\eta_2}$, so haben diese sämmtlich gleichen Zähler, nämlich die Determinante Δ der Coëfficienten der Gleichungen

$$\Delta = \begin{vmatrix} \varrho_1 & \sigma_1 & -\varrho_2 & -\sigma_2 \\ \sigma_1 & \tau_1 & -\sigma_2 & -\tau_2 \\ \varrho_1 \xi_1 + \sigma_1 \eta_1 & \sigma_1 \xi_1 + \tau_1 \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varrho_2 \xi_2 + \sigma_2 \eta_2 & \sigma_2 \xi_2 + \tau_2 \eta_2 \end{vmatrix}.$$

Nach Ausrechnung dieser Determinante erhält man

$$\Delta = -(\sigma_1^2 - \varrho_1 \tau_1)(\sigma_2^2 - \varrho_2 \tau_2)(\xi_2 \eta_1 - \eta_2 \xi_1),$$

der Nenner ist je nach der Variabeln verschieden, nämlich wenn man setzt

$$A_1 = J\left(\omega_1 \xi_2 - \omega_2 \xi_1 + (\eta_2 \xi_1 - \eta_1 \xi_2) \frac{\partial \omega_1}{\partial \eta_1}\right),$$

$$B_1 = J\left(\omega_1 \eta_2 - \omega_2 \eta_1 + (\xi_2 \eta_1 - \xi_1 \eta_2) \frac{\partial \omega_1}{\partial \xi_1}\right),$$

$$A_2 = J\left(\omega_1 \xi_2 - \omega_2 \xi_1 + (\eta_2 \xi_1 - \eta_1 \xi_2) \frac{\partial \omega_2}{\partial \eta_2}\right),$$

$$B_2 = J\left(\omega_1 \eta_2 - \omega_2 \eta_1 + (\xi_2 \eta_1 - \xi_1 \eta_2) \frac{\partial \omega_2}{\partial \xi_2}\right),$$

so wird der Nenner für

$$x_1 : \quad (\sigma_2^2 - \varrho_2 \tau_2)(\sigma_1 A_1 + \tau_1 B_1),$$

$$y_1 : \quad (\sigma_2^2 - \varrho_2 \tau_2)(\varrho_1 A_1 + \sigma_1 B_1),$$

$$x_2 : -(\sigma_1^2 - \varrho_1 \tau_1)(\sigma_2 A_2 + \tau_2 B_2),$$

$$y_2 : -(\sigma_1^2 - \varrho_1 \tau_1)(\varrho_2 A_2 + \sigma_2 B_2).$$

Hiernach hebt sich in Zähler und Nenner für x_1, y_1 der Factor $\sigma_2^2 - \varrho_2\tau_2$, für x_2, y_2 der $\sigma_1^2 - \varrho_1\tau_1$ und es sind

$$\frac{d\vartheta}{dx_1}, \frac{d\vartheta}{dy_1} = 0 \quad \text{für} \quad \sigma_1^2 - \varrho_1\tau_1 = 0,$$

$$\frac{d\vartheta}{dx_2}, \frac{d\vartheta}{dy_2} = 0 \quad \text{für} \quad \sigma_2^2 - \varrho_2\tau_2 = 0,$$

und alle vier Quotienten für

$$\xi_2\eta_1 - \eta_2\xi_1 = 0.$$

Da man x_1, y_1; x_2, y_2; α, β als Coordinaten dreier Punkte in einer Ebene betrachten kann, so besagt die letztere Beziehung, dass, wenn diese drei Punkte in einer geraden Linie liegen, die Temperatur, für welche Gleichgewicht besteht, einen Grenzwerth erreicht hat. Einen Grenzwerth erreicht sie auch mit Bezug auf die eine oder andere der beiden Lösungen, wenn $\sigma_a^2 - \varrho_a\tau_a = 0$; $\alpha = 1, 2$ ist. Setzen wir für σ, ϱ, τ die Werthe ein, so wäre also ein Grenzwerth der Temperatur für eine Lösung, etwa die erste, auch erreicht, wenn

$$\left(\frac{\partial^2\varphi_1}{\partial x_1 \partial y_1}\right)^2 - \left(\frac{\partial^2\varphi_1}{\partial x_1^2}\right)\left(\frac{\partial^2\varphi_1}{\partial y_1^2}\right) = 0$$

ist. Die Fläche $\varphi_1 = f(x_1 - \alpha, y_1 - \beta)$ ist dann abwickelbar und die Gleichung zusammen mit der Flächengleichung stellt eine Curve dar, die man als Spinodalcurve bezeichnet. Im Grenzwerth der Temperatur der Lösung also liegen die zusammengehörigen Werthe Φ', x, y auf einer solchen Spinodalcurve. Diese Werthe scheiden das Gebiet, für welches die Lösung für sich gegen die feste Phase im Gleichgewicht sich erhalten kann, von demjenigen, in welchem Gleichgewicht nicht mehr zu bestehen vermag. Wir werden Gleichungen der obigen Art später noch begegnen (vergl. S. 378, 381 und a. a. O.).

71. Das Entropieprincip und die nichtumkehrbaren Vorgänge.

Es ist nicht ganz leicht, nichtumkehrbare Vorgänge scharf zu definiren. Das Wesentliche besteht wohl in Folgendem. Es giebt in der Natur Vorgänge, deren Erfolg man nicht in gleicher Weise aufheben kann, wie man ihn hervorgebracht hat. Ein landläufiges Beispiel hierfür ist der Vorgang der Reibung mit Bezug auf die daraus folgende Wärmeentwickelung; es ist nicht möglich, durch diesen Vorgang Abkühlung hervorzurufen, also vermag man nicht durch den Vorgang Reibung, Erwärmung wieder aufzuheben. Wie man auch zwei Körper gegen einander reiben mag, vorwärts, rückwärts, nach rechts oder nach links, es entsteht immer Wärme. Soll die Wärme wieder entfernt

werden, so muss ein neuer Vorgang zu Hülfe genommen werden, der mit Reibung nichts zu thun hat, wie Abkühlung, Dehnung, Strahlung u. s. f. Wir haben ein solches Beispiel schon kennen gelernt (S. 119). Dieses ist ein Fall, in welchem die Umkehrung gänzlich unmöglich ist.

Es kommt jedoch auch vor, dass die Umkehrung scheinbar zum Theil wenigstens bewirkt werden kann. Wenn ein nicht vollkommen elastischer Körper comprimirt wird, so erleidet er eine zurückbleibende Formveränderung. Diese kann durch Zugkräfte, deren Wirken ja dem der Druckkräfte entspricht, wieder aufgehoben werden. Allein diese Zugkräfte kommen eben neu hinzu, sie sind nicht die Umkehrung der früheren Druckkräfte. Man sieht das aus folgender Ueberlegung. Es wachse der Druck von 0 bis p an. Wir lassen darauf einen Zug wirken, der von 0 bis $-p$ zunimmt, dann ist am Schluss die ganze Kraft $+p-p=0$ wie am Anfang. War der Körper vollkommen elastisch, so genügte der zweite dem ersten entgegengesetzte Vorgang, um diesen Körper in seinen ursprünglichen Zustand zurückzuversetzen. War er aber unvollkommen elastisch, so behält er einen Theil der Deformation, und es bedarf nun eines weiteren Anwachsens der Zugkraft über $-p$ hinaus, um diesen Theil der Deformation aufzuheben.

Dieses Beispiel ist noch in anderer Beziehung lehrreich. Der zweite Vorgang ist der Art nach genau das Gegenstück des ersten, Zug gegen Druck; auch ist der Körper durch ihn in seinen ursprünglichen Zustand zurückversetzt. Wir haben also mit beiden Vorgängen auch hier einen geschlossenen Kreisprocess. Aber der zweite Vorgang dehnt sich quantitativ über den ersten hinaus, er entspricht ihm nur zum Theil; ein Theil von ihm hat in dem ersten Vorgang kein Gegenstück. Dieser Theil ist der neu hinzukommende Vorgang.

Man wäre hiernach versucht, als nicht umkehrbare Vorgänge solche anzusehen, deren hervorgebrachte Veränderungen man nur durch Hinzunahme von Vorgängen entweder ganz anderer Art oder wenigstens anderen Umfanges rückgängig machen kann. Setzt sich auch der ursprüngliche Vorgang mit dem Rückvorgang zu einem geschlossenen Kreisprocess zusammen, so ist dieses gleichwohl ein eigentlicher Kreisprocess nicht, und mir scheint, dass man nicht umkehrbaren Vorgängen überhaupt keine Kreisprocesse zuschreiben darf. Die Kreisprocesse nicht umkehrbarer Vorgänge sind heterogen, sie bestehen aus Vorgängen, die der Art oder dem Umfang nach verschieden sind, während die der umkehrbaren homogen sind oder sein können.

Vielleicht ist das auch die Ansicht, der Herr Duhem hat Ausdruck verleihen wollen[1]). Er giebt erst die gewöhnliche Definition für einen geschlossenen Kreisprocess, wonach nur erforderlich ist, dass die den Zustand des Systems bestimmenden Variabeln von ihren Aus-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 37 (1901), S. 91 ff.

gangswerthen zurück zu diesen Ausgangswerthen gebracht werden. Er fügt hinzu, dass bei dieser Definition weder die Geschwindigkeit der Aenderung, noch die Beschleunigung, noch die wirkende Kraft u. s. f. berücksichtigt ist. Wir können allgemeiner sagen, es ist die Art des Vorganges nicht in Betracht gezogen. Er beschränkt nun, wie es auch andere gethan, die Definition dahin, dass nicht allein die Variabeln einschliesslich der Temperatur, sondern auch die diese Variabeln ändernden Kräfte auf die ursprünglichen Beträge zurückgeführt werden sollen. Dem Obigen zufolge dürfte diese Beschränkung Kreisprocesse bei nicht umkehrbaren Vorgängen überhaupt unmöglich machen, worüber später.

Hieraus aber würde sich ergeben, dass die Anwendbarkeit derjenigen thermodynamischen Gleichungen, welche sich auf geschlossene Kreisprocesse beziehen, auf nicht umkehrbare Vorgänge problematisch ist. Hierzu wird der eigentlich Carnot-Clausius'sche Satz für geschlossene Kreisprocesse gehören, den man daher besser für nicht geschlossene Processe ausspricht, in der Form, dass für jeden Process, in welchem vom System bei der Temperatur ϑ Wärmemengen δQ aufgenommen werden, auf dem Wege vom Zustand Z_1 bis zu dem Z_2, welchen die Entropieen S_{Z_1}, S_{Z_2} angehören,

$$\int_{Z_1}^{Z_2} \frac{\delta Q}{\vartheta} \gtreqless S_{Z_2} - S_{Z_1}$$

ist, wobei die Zeichen $\gtreqless$ jedenfalls einem nichtumkehrbaren Vorgange entsprechen. Für einen unendlich wenig umfangreichen Vorgang wäre dann

$$\frac{\delta Q}{\vartheta} \gtreqless \delta S.$$

Das Zeichen $>$ hat zu stehen, wenn der Vorgang nicht von einem Gleichgewichtszustande aus geschieht (Bd. I, S. 21 ff.). Bei solchen umkehrbaren Vorgängen war

$$\frac{\delta Q}{\vartheta} = \delta S.$$

Hier bedeutete S die Entropie des Körpers, welcher dem unendlich kleinen Vorgange unterliegt, δQ die Wärmemenge, die er während des Vorganges von aussen aufnimmt, ϑ die Temperatur derjenigen Wärmequelle, die ihm die Wärme liefert, also eines anderen Körpers als er selbst (Bd. I, S. 74). Nur sofern die Temperatur dieses anderen Körpers sich von der des Körpers selbst nur unendlich wenig unterscheiden sollte, konnten wir ϑ auch als die Temperatur dieses Körpers bezeichnen. Streng genommen aber haben wir ϑ durch ϑ' zu ersetzen, falls eben ϑ' die Temperatur der Wärmequelle

bedeutet, die während des Vorganges keiner anderen Aenderung erliegen darf als eben nur der Wärmeabgabe.

Ganz dasselbe gilt auch für den Fall eines nicht umkehrbaren Vorganges, also ist eigentlich

$$\frac{\delta Q}{\vartheta'} \gtreqless \delta S.$$

Da nun δQ die von der Wärmequelle verlorene Wärme bedeutet, so hat man auch hierin eine Schwierigkeit gesehen, dass eine Ungleichung zwischen zwei Grössen bestehen soll, die sich auf verschiedene Körper beziehen, eine auf den Körper, der den Vorgang durchmacht, die andere auf den Körper, der sich ganz passiv verhält und nur die Wärme hergiebt, die jener im Vorgang aufnimmt. Diese Schwierigkeit verschwindet natürlich, wenn man das Entropieprincip in seiner eigentlichen Form ausspricht, dass nämlich in jedem abgeschlossenen, im Gleichgewicht befindlichen System von Körpern, für jeden beliebigen möglichen Vorgang, der alle oder irgend welche einzelne dieser Körper betrifft, die Aenderung der Gesammtentropie aller Körper Null oder negativ ist. Die Wärmequellen gehören dann eben zu diesem System, und indem man diese keine anderen Aenderungen durchmachen lässt, als dass sie lediglich Wärme abgeben oder aufnehmen, bekommen ihre besonderen Entropieen den einfachen Ausdruck $-\frac{\delta Q}{\vartheta}$, mit dem sie in die Summe aller Entropieen eingehen. Der Entropiesatz betrifft also eigentlich rein interne Verhältnisse, genau so wie der Energiesatz. In einem System von Körpern kann aber Gleichgewicht (im weitesten Sinne des Wortes genommen) gar nicht bestehen, wenn nicht alle Körper gleiche Temperatur haben, es sei denn, dass einige Körper von einer, Wärme absolut nicht durchlassenden und nicht strahlenden, Hülle umgeben sind. So bedeutet ϑ die Temperatur des Systems überhaupt, und diese Grösse kommt allen Körpern zu, den den Vorgängen unterworfenen ebenso, wie den als Wärmequellen im oben bezeichneten Sinne anzusehenden. Haben wir aber Körper im System, welche ihre besondere Temperatur besitzen und behalten können, die also thermisch von den übrigen Körpern absolut isolirt sind, so kann das Gleichgewicht zwar auch dann noch bestehen. Aber für diese Körper gehören Wärmeaufnahmen oder Wärmeabgaben zu den nicht möglichen Vorgängen. Sie können darum nicht mit den anderen zusammen behandelt werden und müssen als solche für sich, getrennt von dem übrigen Theil des Systems, untersucht werden. Sei also die Entropieänderung im nicht isolirten Theil δS_1, die im isolirten δS_2, so hätten wir bei solcher getrennten Behandlung

$$\frac{\delta Q_1}{\vartheta} \gtreqless \delta S_1,$$

$$0 \gtreqless \delta S_2.$$

Da also δS_2 mindestens Null, im allgemeinen aber bei Vorgängen wenigstens positiv ist, so muss, wenn schon $\frac{\delta Q_1}{\vartheta} \leqq \delta S_1$ ist, a fortiori diese Grösse $\leqq \delta S_1 + \delta S_2$ sein, also haben wir für Vorgänge auch

$$\frac{\delta Q_1}{\vartheta} \leqq \delta S_1 + \delta S_2,$$

oder im ganzen System

$$\frac{\delta Q}{\vartheta} \leqq \delta S.$$

Der Satz bleibt also für Vorgänge bestehen und kann auch für Gleichgewichte bestehen bleiben. Gleichwohl darf er so nicht angewendet werden, weil eben ϑ nur die Temperatur der nicht isolirten Theile zu bedeuten braucht. Das Princip wäre also in der That zu beschränken auf Systeme, die nicht isolirte Körper umfassen. Dann fällt die Schwierigkeit der Interpretation fort.

Zugleich ergiebt sich, dass isolirte Körper immer nur einzeln behandelt werden können, niemals in Verbindung mit isolirten oder nicht isolirten Körpern. Ebenso Vorgänge, die so rasch geschehen, dass ihnen gegenüber die Körper als isolirt zu betrachten sind, eben weil auch in diesem Falle die Temperaturen völlig willkürlich sind und mit den Temperaturen der Umgebung in gar keiner Beziehung zu stehen brauchen.

Das betrifft jedoch alles nur Vorgänge, die von einem Gleichgewichtszustande heraus geschehen (woselbst alle nicht isolirten Körper gleiche Temperatur haben müssen) und sich auf ein unendlich kleines Ergebniss beziehen. Untersuchen wir nur Gleichgewichtszustände, so bedarf es nichts mehr. Gehen wir aber darüber hinaus, so müssen eben die Entropieen der einzelnen Körper für sich verfolgt werden; nicht bloss die der sich ändernden, sondern auch die der Wärmequellen und dann ist z. B. für zwei Körper, wovon einer Wärmequelle ist, durchaus zu schreiben

1) $$\int \frac{\delta Q}{\vartheta'} \gtreqless \int \delta S$$

und ϑ' ist die Temperatur der Wärmequelle und kann sich ganz anders ändern, als die des Körpers. Ist z. B. der Wärmewerth der Wärmequelle so gross, dass seine Temperatur durch die Wärmeabgabe (oder Wärmeaufnahme) gar nicht beeinflusst wird, so hat man

2) $$\frac{Q}{\vartheta'} \gtreqless \int \delta S,$$

woselbst Q absolut die ganze im Vorgang von der Wärmequelle abgegebene Wärme bedeutet. Wird andererseits die Temperatur der Wärmequelle durch irgend welche Mittel stets gleich derjenigen des Körpers gehalten, so ist

3) $$\int \frac{\delta Q}{\vartheta} \gtreqless \int \delta S,$$

und so fort, je nach der Art, wie die Temperatur der Wärmequelle selbst variirt oder variirt wird.

Erleidet gar die Wärmequelle andere Aenderungen als bloss solche des Wärmeinhaltes, dann kommt für seine Entropieänderung ausser der Grösse $\frac{-\delta Q}{\vartheta}$ noch ein anderer Betrag in Frage, der eben von den anderen Aenderungen herrührt. Kurz, wollen wir genauer verfahren, so müssen wir das Entropieprincip so aussprechen:

Es sei ein völlig isolirtes System aus n gegen einander nicht isolirten Körpern gegeben. Die ganzen Entropieänderungen der einzelnen Körper seien δS_1, δS_2, . . ., δS_n, so ist zunächst

4) $$\delta S_1 + \delta S_2 + \cdots + \delta S_n \begin{matrix} \leqq \\ \geqq \end{matrix} 0.$$

Die Zeichen $\leqq$ haben Bezug auf Gleichgewicht, die $\gtreqless$ auf Veränderung.

Trennt man die Entropieänderung in Folge Aenderung des Wärmeinhaltes von derjenigen in Folge anderer Aenderung der Körper und nennen wir erstere allgemein $\delta S'$, letztere $\delta S''$, so wäre hiernach

5) $$\sum \delta S_k'' \begin{matrix} \leqq \\ \geqq \end{matrix} -\sum \delta S_k'.$$

Nun sei die von einem der Körper abgegebene Wärmemenge $-\delta Q'$ (die aufgenommene also $+\delta Q'$), so wird hypothetisch angesetzt:

6) $$\delta S_k' = -\frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k},$$

demnach

7) $$\sum \delta S_k'' \gtreqless \sum \frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k}.$$

Da es sich nur um innere Vorgänge handelt, so müssen Wärmeausgabe und Wärmeaufnahme sich entsprechen. Im ganzen ist also ausserdem

8) $$\Sigma\, \delta Q_k' = 0.$$

Wenn der Zustand, von dem wir ausgehen, Gleichgewichtszustand ist, muss ferner sein $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \ldots = \vartheta_n = \vartheta$, falls ϑ die Temperatur des Systems bedeutet. Alsdann ist

9) $$\Sigma\, \delta S_k'' \leqq 0.$$

Ist ein Gleichgewicht möglich, so zeigt es sich unabhängig von den möglichen Wärmevorgängen.

Für jeden endlichen Vorgang ist

10) $$\begin{cases} \sum \int \delta S_k'' \geqq \sum \int \frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k} \\ \sum \int \delta Q_k' = 0. \end{cases}$$

In umkehrbaren Vorgängen haben wir

11) $$\sum \int \left(\delta S_k'' - \frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k} \right) = 0, \quad \sum \int \delta Q_k' = 0.$$

Bestehen somit die möglichen Vorgänge nur in umkehrbaren Vorgängen, so ist im Gleichgewicht wegen $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \ldots = \vartheta_k$ die Entropie ein Maximum. Wenn kein Gleichgewicht stattfindet, haben wir nach dem Lagrange'schen Verfahren die eine Gleichung

12) $$\sum \int \left(\delta S_k'' - \frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k} + \lambda\, \delta Q_k' \right) = 0,$$

von der man ebenfalls ausgehen kann.

In nicht umkehrbaren Vorgängen bleibt es bei den zwei Beziehungen. Wir sehen ferner, dass für solche Vorgänge allgemein vollständige Wiederherstellung des Ausgangszustandes wahrscheinlich ausgeschlossen ist, wenn nicht neue Vorgänge eingeführt werden, die von den ursprünglichen mindestens dem Umfange nach verschieden sind. Solche Vorgänge werden in der Regel die Mitwirkung neuer Körper erfordern. Vorgänge und Körper treten während des Gesammtvorganges oder nach Ablauf der ursprünglichen Vorgänge neu ein, in Folge dessen sind die obigen Gleichungen wiederholt nach einander anzuwenden und gegebenen Falls mit immer neuen Gesetzen, welche die einzelnen Aenderungen regeln.

Anders weiss ich das Entropieprincip und seine allgemeine Anwendung nicht zu deuten. Und eigentlich enthält es zwei Principe. Eines von der Existenz einer solchen Function wie die Entropie, welche im absoluten Gleichgewicht eines Systems stets ein Maximum ist. Das andere von der absoluten Gleichheit desjenigen Theiles dieser Func-

tion, der allein vom Wärmeaustausch abhängt, mit dem Quotienten der Wärmeabgabe durch die Temperatur des die Wärme abgebenden Körpers.

Hinsichtlich des Gleichgewichtes bei nicht umkehrbaren Vorgängen ist Folgendes zu bemerken. Es giebt nicht umkehrbare Vorgänge, die stets eintreten, wenn sie möglich sind, so Wärmebewegung, wenn sie möglich ist. Das sind also die natürlichen nicht umkehrbaren Vorgänge, und eigentlich sind alle natürlichen Vorgänge nach unserer Auffassung nicht umkehrbar. Solchen möglichen natürlichen Vorgängen gegenüber kann ein Gleichgewicht entweder überhaupt nicht bestehen, wie im Beispiel der Wärmeleitung oder Wärmestrahlung; oder es besteht zwar, jedoch labil, wie z. B. bei Explosionsvorgängen, so dass jedenfalls die Vorgänge zu stabileren Verhältnissen führen. Es scheint aber auch nicht umkehrbare Vorgänge zu geben, die zwar möglich sind, aber darum noch nicht einzutreten brauchen. Ich erinnere an die Reibung; zwei Körper, die sich berühren, reiben noch nicht an einander, selbst dann noch nicht, wenn sie sich bewegen, während sie in Berührung bleiben; die Reibung beginnt erst, wenn sie sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen. Also möglich ist die Reibung, sie tritt aber nicht ohne weiteres ein. Aber, kann man sagen, die Vorbedingung der Möglichkeit ist eben die Verschiedenheit der Geschwindigkeit der beiden sich berührenden Körper, wie die der Wärmebewegung die Verschiedenheit der Temperatur. So gedeutet, dürfte ein Gleichgewicht nicht umkehrbaren Vorgängen gegenüber überhaupt nicht bestehen. Und in der That ist ein Gleichgewicht ein Zustand, aus welchem ein System nicht von selbst herausgeht, und in den das System zurückkehrt, wenn es gezwungen worden ist, ihn zu verlassen. So giebt es möglichen natürlichen Vorgängen gegenüber kein Gleichgewicht, wenn man unter „möglich“ versteht, dass die Bedingungen vorhanden sind, welche die natürlichen Vorgänge hervorrufen können.

Dass eine derartige Behauptung, wie man sie öfter aufgestellt findet, zu weit geht, ist klar, denn man kann sie ebenso gut auf umkehrbare Vorgänge anwenden. Man muss das Wort „möglich“ anders auffassen, nur als „nicht ausgeschlossen“. Dann kann Gleichgewicht auch mit Bezug auf nicht umkehrbare Vorgänge bestehen. Treten aber solche Vorgänge ein, so kann das System nie in seinen ursprünglichen Zustand von selbst zurückkehren und auch nicht wieder durch Umkehrung jener Vorgänge zurückgebracht werden. Die Vorgänge spielen sich ab, so lange ein Anlass hierzu vorhanden ist; ist der Anlass zu Ende, so hat das System einen neuen Zustand erreicht, in dem es verbleibt. Und, wie das Entropieprincip besagt, hat es in diesem neuen Zustande eine grössere Entropie als im Ausgangszustande. Allein dieses lehrt auch, dass mit Bezug auf nicht umkehrbare Vorgänge das Studium des Gleichgewichtes nicht die Bedeutung hat, wie bei den

umkehrbaren. Hier kommt wesentlich die Untersuchung der Vorgänge selbst in Frage, also die thermodynamische Kinetik, als Gegenstück zu der thermodynamischen Statik, welche wieder besonders für umkehrbare Vorgänge Interesse hat.

Die Beziehungen, welche das Entropieprincip nach Carnot-Clausius liefert, bestehen nur für umkehrbare Vorgänge in Gleichungen, für nicht umkehrbare können sie ebenfalls Gleichungen sein, im Allgemeinen jedoch haben wir es mit Ungleichungen oder Vergleichungen zu thun. Dieses hat nun von je Schwierigkeiten bereitet, und es ist versucht worden, diesen durch andere Fassung jenes Principes zu entgehen. Der Weg, auf dem das zu geschehen hat, scheint nahe zu liegen. Weil nämlich für jeden nicht umkehrbaren Vorgang

$$\frac{\delta Q}{\vartheta} \leqq \delta S$$

ist, so wird man setzen

13) $$\delta Q = \vartheta \delta S - \delta a,$$

woselbst δa positiv oder Null ist, und es kommt darauf an, für δa plausibele Annahmen zu machen. Aus der Gleichung folgt jedoch noch

14) $$\delta Q + \delta a = \vartheta \delta S.$$

Nun ist für jeden umkehrbaren Vorgang $\delta a = 0$, für jeden nicht umkehrbaren aber positiv, und da aufgenommene Wärmen positiv gerechnet sind, so hat man:

In einem nicht umkehrbaren Vorgang wird weniger Wärme aufgenommen und mehr Wärme abgegeben, als in einem umkehrbaren, der, von dem gleichen Zustande ausgehend, zu dem gleichen Zustande hinführt.

Im Gleichgewichtszustande haben wir umgekehrt

15) $$\delta Q = \vartheta \delta S + \delta a,$$

wo abermals δa Null oder positiv ist.

Besteht Gleichgewicht mit Bezug sowohl auf einen umkehrbaren Vorgang, als auf einen nicht umkehrbaren Vorgang, so wird die gleiche Störung des Gleichgewichtes (gemessen durch die Entropieänderung) beim nicht umkehrbaren Vorgang mit grösserer Wärmeaufnahme und geringerer Wärmeabgabe geschehen, als beim umkehrbaren.

Diese beiden Sätze sind ein Ausdruck des Entropieprincips für nicht umkehrbare Vorgänge. Es handelt sich nun darum, Annahmen über diesen Unterschied in der Wärmeaufnahme bezw. -Abgabe zu machen. Wir verdanken eine sehr schöne Untersuchung nach dieser

Richtung hin Herrn O. Wiedeburg[1]). Doch sind auch Arbeiten von Herrn v. Wesendonck[2]), Duhem[3]) und Anderen zu erwähnen.

Die Grösse δa ist zu bestimmen mit Bezug auf umkehrbare Vorgänge gleichen Erfolges. Dass es solche umkehrbare Vorgänge giebt, zweifelt der erstgenannte Forscher an. Genauer ausgedrückt bezweifelt er, dass die Entropie bei nicht umkehrbaren Vorgängen sich so ändert, wie bei umkehrbaren, und der Erfolg besteht eben in der Entropieänderung. Sind z. B. die Variabeln p, v, ϑ, so wäre bei umkehrbaren Vorgängen S eine Function zweier derselben, etwa p, ϑ, und zwar immer der jeweiligen Werthe dieser Grössen. Kann man nun den Erfolg eines jeden nicht umkehrbaren Vorganges auch durch einen umkehrbaren erzielen, so folgt hieraus, da über den Umfang der Vorgänge nichts gesagt ist, dass auch der Erfolg eines beliebigen Theiles eines nicht umkehrbaren Vorganges durch einen umkehrbaren gleichen Ausgangs- und Endzustandes erreicht zu werden vermag. Hieraus aber ergiebt sich dann, dass auch in nicht umkehrbaren Vorgängen die Entropie Function nur der jeweiligen Werthe der Variabeln ist, wie in umkehrbaren. Bedenkt man, wie verschieden umkehrbare Vorgänge sind von nicht umkehrbaren, so wird man allerdings ein solches Verhältniss für wenig wahrscheinlich halten. Doch kommt es augenblicklich darauf nicht an.

Gehen wir von einem umkehrbaren Vorgange aus, so ist

$$\delta Q = \vartheta' \delta S.$$

Es bedeutet aber δQ eine Energiezufuhr, und diese soll sich also darstellen als das Product der Temperatur der die Wärme abgebenden Quelle und der Entropievermehrung des Körpers. Herr Wiedeburg betrachtet deshalb, in welcher Weise solche Energiezufuhren in anderen, nicht auf unmittelbarer Wärmezufuhr beruhenden Vorgängen berechnet werden, um ein Analogon zu gewinnen. Wird einem Condensator, dessen Potential φ ist, plötzlich die Elektricitätsmenge dq zugeführt, so steigt seine Energie um $dE = \varphi\, dq$. Da die Elektricitätsmenge in gleicher Weise abgeführt werden kann, ist dieses ein umkehrbarer Vorgang, und in der That kann dq positives und negatives Zeichen haben. $dE = \varphi dq$ entspricht also der thermodynamischen Gleichung $dQ = \vartheta dS$ für umkehrbare Vorgänge. Wenn wir nun die Elektricitätsmenge mittelst eines Drahtes aus einer Stromquelle zuführen, so entspricht jeder Elektricitätsmenge dq zugleich in

---

[1]) Wiedem. Ann. Bd. 61, S. 705; Bd. 62, S. 652; Bd. 63, S. 154; Bd. 64, S. 519; Bd. 69, S. 66; Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 758; Bd. 5, S. 513; Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 29, S. 28.

[2]) Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 746.

[3]) Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques. Paris, A. Hermann, 1896, und a. O., die bald zu erwähnen sind.

der Stromleitung, deren Widerstand w sein mag, eine Energiezufuhr in Form von Wärme, deren Werth $w\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 dt$ ist, falls dt das Zeitelement bedeutet, während dessen die Elektricitätszufuhr dq stattfindet. Wir haben dann für die ganze Energieänderung

a) $$dE = \varphi dq + w\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 dt.$$

Der erste Theil ist umkehrbar, der andere aber nicht, denn lasse ich die Elektricitätsmenge dq durch den Draht zurückfliessen, so fällt zwar φdq auf Null, aber $w\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 dt$ wächst um den gleichen Betrag an. Wir haben also im Ganzen einen nicht umkehrbaren Vorgang und für diesen eine Gleichung, welche die Erweiterung der Gleichung für einen umkehrbaren Vorgang darstellt. Der Vorgang spielt zwischen der Stromquelle einerseits und der Leitung mit Condensator andererseits. Die Stromquelle ist mit der Wärmequelle zu vergleichen, sie giebt die Energie dE ab.

Gehen wir zur Vergleichung mit dem Entropieprincip über, so wäre also dE zu ersetzen durch dQ, φ durch ϑ, ferner dq durch δS, also $\left(\frac{dq}{dt}\right)^2$ durch $\left(\frac{dS}{dt}\right)^2$, und indem unter ω ein positiver Factor verstanden wird (entsprechend dem Widerstande w), wäre für nicht umkehrbare thermische Processe

16) $$dQ = \vartheta dS + \omega\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

ϑ ist die Temperatur des betreffenden Körpers, S seine Entropie, w eine von seinem Zustande abhängige Grösse. Nun ist aber für die Wärmequelle, welche die Wärme dQ abgiebt, wenn die ihr zugehörigen Grössen durch Accente ausgezeichnet werden,

$$dQ' = -dQ = \vartheta' dS' + w'\left(\frac{dS'}{dt}\right)^2 dt.$$

Für umkehrbare Vorgänge aber ist $dS + dS' = 0$, also $dS' = -dS$. Das führt Herr Wiedeburg in die obige Gleichung ein, ferner setzt er auch $\left(\frac{dS'}{dt}\right)^2 = \left(\frac{dS}{dt}\right)^2$ und erhält so

17) $$dQ = \vartheta' dS - \omega'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt,$$

was eben das Carnot-Clausius'sche Princip für nicht umkehrbare Vorgänge, ausgedrückt durch eine Gleichung, sein soll.

Mir scheint aber, indem $dS' = -dS$ auch in die Gleichung für nicht umkehrbare Vorgänge eingetragen wird, gerade der Grundsatz

wieder eingeführt zu sein, den Herr Wiedeburg vermeiden wollte, nämlich, dass nicht umkehrbare Vorgänge hinsichtlich der Entropieänderung mit umkehrbaren Vorgängen verglichen werden können. Noch zweifelhafter ist mir die Berechtigung, $\left(\frac{dS'}{dt}\right)^2$ durch $\left(\frac{dS}{dt}\right)^2$ zu ersetzen. Indessen befinden wir uns im Reiche der Hypothesen, und als hypothetische Gleichung kann die obige Wiedeburg'sche zunächst acceptirt werden.

Charakteristisch ist in dieser Gleichung, dass die momentane Wärmeaufnahme nicht mehr allein von der momentanen Entropieänderung abhängt, sondern auch von der Geschwindigkeit dieser Aenderung, und zwar so, dass die Wärmeaufnahme für eine bestimmte Entropieänderung um so geringer ist oder zu sein braucht, je grösser die Geschwindigkeit der Entropieänderung ist, und umgekehrt die Wärmeabgabe um so grösser, wenigstens bei natürlichen Vorgängen, wofür dS positiv ist.

Herr Wiedeburg erweitert noch seine Theorie in folgender Weise.

Neben den thermischen, durch die Variabeln ϑ und S charakterisirten Vorgängen sollen noch andere durch Variabele L und M bestimmte bestehen, L entspreche ϑ, M entspreche S. Dann setzt er

$$18)\quad \begin{cases} c'd\vartheta = dS - k'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - g'dM + \gamma'\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt, \\ c''dL = dM - k''\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - g''dS + \gamma''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt. \end{cases}$$

c', k', g', γ'; c'', k'', g'', γ'' sind Grössen, die von dem Zustande des Körpers abhängen, unter anderem auch von ϑ und L. Wenn man nun aus diesen Gleichungen dS und dM berechnet, so folgt:

$$19)\quad \begin{cases} dS = \dfrac{c'd\vartheta + k'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - \gamma'\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt}{1 - g'g''} \\ \qquad + \dfrac{\left[c''dL + k''\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - \gamma''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt\right]g'}{1 - g'g''}, \\ dM = \dfrac{c''dL + k''\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - \gamma''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt}{1 - g'g''} \\ \qquad + \dfrac{\left[c'd\vartheta + k'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - \gamma'\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt\right]g''}{1 - g'g''}. \end{cases}$$

Da die Grössen c', k', ... noch völlig willkürlich sind, so setzt Herr Wiedeburg zwischen vier von ihnen eine Beziehung fest, nämlich:

$$20) \qquad \frac{g'}{c'} = \frac{g''}{c''} = r,$$

dann wird

$$21) \quad \begin{cases} (1 - g'g'')dS = c'd\vartheta + c'c''r\,dL + \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt\,(k' - g'\gamma'') \\ \qquad\qquad - \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt\,(\gamma' - g'k''), \\ (1 - g'g'')\,dM = c''dL + c'c''r\,d\vartheta - \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt\,(\gamma'' - g''k') \\ \qquad\qquad + \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt\,(k'' - g''\gamma') \end{cases}$$

und nach Multiplication mit ϑ bezw. L und Addition

$$\begin{aligned}(1 - g'g'')\,(\vartheta\,dS + L\,dM) = d\left(\frac{c'\vartheta^2 + c''L^2}{2}\right) + c'c''r\,d(\vartheta L) \\ + \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt\,[\vartheta(k' - g'\gamma'') - (\gamma'' - g''k')L] \\ - \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt\,[\vartheta(\gamma' - g'k'') - (k'' - g''\gamma')L].\end{aligned}$$

Die beiden rechts stehenden Glieder der ersten Zeile geben das Differential

$$d\left(\frac{c'}{2}\vartheta^2 + c'c''r\,(\vartheta L) + \frac{c''}{2}L^2\right).$$

Setzen wir hiernach

$$22) \quad \begin{cases} \left(\frac{c'}{2}\vartheta^2 + c'c''r\vartheta L + \frac{c''}{2}L^2\right)\frac{1}{1 - g'g''} = A, \\ [(k' - g'\gamma'')\vartheta - (\gamma'' - g''k')L]\,\frac{1}{1 - g'g''} = -\omega_S, \\ [(\gamma' - g'k'')\vartheta - (k'' - g''\gamma')L]\,\frac{1}{1 - g'g''} = +\omega_L, \end{cases}$$

so wird

$$dA = \vartheta\,dS + L\,dM + \omega_S\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt + \omega_L\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt.$$

Die Grösse dA zerfällt hiernach in zwei Theile:

$$23) \quad \begin{cases} dA_1 = \vartheta\,dS + \omega_S\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt, \\ dA_2 = L\,dM + \omega_L\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt. \end{cases}$$

Wenn es sich um umkehrbare Vorgänge handelt, ist $dA_1 = \vartheta dS$, $dA_2 = LdM$, also entsprechend, dA_1, dA_2 einer zugeführten Energie. Diese Bedeutung muss auch bestehen, wenn es sich um nicht umkehrbare Vorgänge handelt. Nun seien, wie immer, bei dem Vorgang zwei Körper betheiligt, für welche die betreffenden Grössen durch Accente unterschieden werden. Dann nimmt Herr Wiedeburg an, dass unter allen Umständen

$$24) \qquad \begin{cases} dS' + dS = 0, & dM' + dM = 0, \\ dA_1' + dA_1 = 0, & dA_2' + dA_2 = 0 \end{cases}$$

ist. Die erste dieser vier Bedingungen besagt wieder, dass im nicht umkehrbaren Vorgange die thermodynamische Entropie sich so ändert wie im umkehrbaren; die zweite spricht das nämliche für die dem nicht thermodynamischen Theil angehörige Entropie M aus. Die beiden letzten Gleichungen besagen nur, dass die Energieübertragung lediglich zwischen den beiden Körpern geschehen soll, von denen einer die Energiequelle zur Abgabe oder Aufnahme von Energie ist. Wir bekommen aber hiernach abermals unsere frühere Gleichung

$$25) \qquad dA_1 = -dA_1' = \vartheta' dS - \omega_S' \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Also führen die Gleichungen 18), 20), 24) ebenfalls zur Gleichung 17), welche den Carnot-Clausius'schen Satz für alle Vorgänge in Form einer Gleichung darstellen soll.

Es darf nicht unterlassen werden hinzuzufügen, dass der genannte Forscher die angesetzte Beziehung $dS' + dS = 0$ anders deutet, als hier geschehen ist. Er meint, sie besage, dass die Entropie durch nicht umkehrbare Vorgänge keine Vermehrung erfahre, das Princip der Vermehrung der Entropie also nicht anzuerkennen sei. Diese Deutung halte ich nicht für genügend begründet, und kann sie dafür nicht halten nach der Art, wie die Beziehung eingeführt wird (S. 361).

Hier möchte ich erst auf zwei eigenartige Folgerungen aufmerksam machen, zu denen diese Theorie führt.

Für den die Wärme aufnehmenden Körper ist, indem für ω_L gesetzt wird ω,

$$dQ = \vartheta dS + \omega \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Für die Wärmequelle dagegen

$$dQ' = -dQ = -\vartheta' dS + \omega' \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Ziehen wir die letzte Gleichung von der ersten ab und dividiren sie durch 2, so ergiebt sich

$$26) \qquad dQ = \frac{\vartheta + \vartheta'}{2} dS + \frac{\omega - \omega'}{2} \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Ist nun $\omega = \omega'$, so wird, indem man $\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} = \bar{\vartheta}$ setzt,

27) $$dQ = \bar{\vartheta} dS.$$

Daraus folgt: Zwischen zwei gleichen Körpern, selbst wenn sie verschieden temperirt sind, kann ein nicht umkehrbarer Vorgang gar nicht oder nur unter der Bedingung eines umkehrbaren Vorganges stattfinden, mit einer Wärmequelle, deren Temperatur das Mittel der Temperatur der beiden Körper darstellt. Beispielsweise würde der gewöhnliche Vorgang der Wärmebewegung, wenn er sich zwischen zwei gleichen Körpern abspielt, nach dem Gesetze der umkehrbaren Vorgänge erfolgen, und es gälte überhaupt auch für umkehrbare Vorgänge die Beziehung

28) $$dQ = \bar{\vartheta} dS,$$

sobald die Körper gleich sind, und die

29) $$\delta Q < \bar{\vartheta} dS,$$

wenn die Körper ungleich sind. Es ist zu wenig über nicht umkehrbare Vorgänge bekannt, als dass man sich über einen solchen Schluss bestimmt äussern könnte, er scheint mir jedoch nicht zu Gunsten jener Theorie zu sprechen.

Wenn ferner der Vorgang zwischen den beiden Körpern sich adiabatisch abspielt, so scheidet einer der Körper — derjenige, der nur als Wärmequelle dient — eigentlich überhaupt aus, es kommt nur der Körper in Betracht, der den Vorgang durchmacht, dann aber ist die Gleichung 17), in der ϑ' und ω' sich gerade auf den passiven Körper beziehen, nicht recht verständlich, da es jeder beliebige Körper sein könnte, d. h. da ϑ' und ω' dann völlig beliebig sind. Wir müssen dann haben $dS = 0$ und $\frac{dS}{dt} = 0$, d. h. nicht umkehrbare Vorgänge verlaufen nach den Gesetzen umkehrbarer Vorgänge, wenn sie adiabatisch geschehen. Auch das scheint mir wenig wahrscheinlich zu sein.

Wie die Theorie auf noch mehr besondere Vorgänge als zwei zu erweitern ist, braucht nicht mehr dargelegt zu werden. Herr Wiedeburg hat sie noch auf drei Vorgänge ausgedehnt, die Rechnungen sind ebenso geführt wie für zwei Vorgänge. Die Gleichungen unter 18), welche der genannte Forscher „Zustandsgleichungen" nennt, haben immer die nämliche Form. Sind die für die einzelnen Vorgänge der Entropie entsprechenden Grössen M_1, M_2, M_3 u. s. f., die der Temperatur entsprechenden L_1, L_2, L_3 u. s. f., so kann man das System der Zustandsgleichungen schreiben:

30)
$$\begin{cases} c'\,d\vartheta = dS - k'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - g_1'\,dM_1 + \gamma_1'\left(\frac{dM_1}{dt}\right)^2 dt - g_2'\,dM_2 \\ \qquad\qquad + \gamma_2'\left(\frac{dM_2}{dt}\right)^2 dt \ldots, \\ c''\,dL_1 = dM_1 - k''\left(\frac{dM_1}{dt}\right)^2 dt - g_1''\,dS + \gamma_1''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - g_2''\,dM_2 \\ \qquad\qquad + \gamma_2''\left(\frac{dM_2}{dt}\right)^2 dt \ldots, \\ c'''\,dL_2 = dM_2 - k'''\left(\frac{dM_2}{dt}\right)^2 dt - g_1'''\,dS + \gamma_1''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - g_2'''\,dM_1 \\ \qquad\qquad + \gamma_2'''\left(\frac{dM_1}{dt}\right)^2 dt \ldots \end{cases}$$

u. s. f.

Die Grössen $\vartheta_1, L_1, L_2, L_3, \ldots$, nennt Wiedeburg, einer von Ostwald eingeführten Bezeichnung folgend, Intensitätsgrössen.

Zwischen den Coëfficienten bestehen zunächst Bedingungsgleichungen, welche es, wie im Falle zweier Vorgänge, ermöglichen, die eingeführte Energie als Differential einer quadratischen Function der Variabeln $\vartheta, L_1, L_2, \ldots$ darzustellen. Herr Wiedeburg nimmt noch andere Relationen als wahrscheinlich an, unter anderem solche, welche besagen, dass die „Widerstandsgrössen" $\omega_1, \omega_2, \ldots$ unabhängig sind von der jeweiligen Intensitätsgrösse desjenigen Vorganges, mit dessen Differentialquotienten (ins Quadrat erhoben) das betreffende ω multiplicirt ist. Für zwei Vorgänge haben wir hiernach gemäss Gleichungen 20) und 22)

31)
$$\begin{cases} \frac{g'}{c'} = \frac{g''}{c''} = r, \\ k' - g'\gamma'' = 0, \\ k'' - g''\gamma' = 0. \end{cases}$$

Aus dieser Beziehung folgt

$$k' = r\,c'\gamma'', \qquad k'' = r\,c''\gamma'$$

und es werden die Widerstandscoëfficienten nach den beiden letzten Gleichungen unter 22)

32) $$\omega_S = \gamma'' L, \qquad \omega_L = \gamma'\vartheta.$$

Ich ändere nun die Zeichen etwas, indem ich die Accente durch ebenso viele Zahlindices ersetze. Wir bekommen alsdann an Stelle des Gleichungssystemes 18)

$$33)\quad \begin{cases} c_1 d\vartheta = dS - rc_1\gamma_2\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - rc_1 dM + \gamma_1\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt, \\ c_2 dL = dM - rc_2\gamma_1\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - rc_2 dS + \gamma_2\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt, \end{cases}$$

worin nur noch fünf Coëfficienten vorhanden sind.

Das System 23) geht über in

$$34)\quad \begin{cases} dA_1 = \vartheta dS + \gamma_2 L\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt, \\ dA_2 = L dM + \gamma_1\vartheta\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt, \end{cases}$$

und der Hauptsatz in

$$35)\quad dQ = \vartheta' dS - \gamma_2' L'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt,$$

woselbst wieder ϑ', γ_2', L' sich auf die Wärmequelle bezieht.

Die ω sind als Widerstandscoëfficienten bezeichnet worden, sie entsprechen dem w, welches in der Gleichung a) für Uebertragung elektrischer Energie vertreten ist. Bedeutet also in unseren jetzigen thermodynamischen Beziehungen M eine diese Uebertragung in derselben Weise ergebende Grösse, wie die Entropie bei thermischen Uebertragungen, so wäre ω_2 überhaupt mit w zu verwechseln. Nun soll $\omega_2 = \gamma_1\vartheta$ sein. Das bedeutet, der elektrische Widerstand von festen Metallen wächst proportional der absoluten Temperatur, und das entspricht bekanntlich sehr annähernd der Erfahrung. Zugleich ist für diesen Fall $L = \varphi =$ dem elektrischen Potential, und da $\omega_1 = \gamma_2\varphi$ ist, so würde der thermische Leitungswiderstand proportional dem elektrischen Potential wachsen, zu dem das Metall geladen ist. Dieser Schluss ist noch nicht geprüft und lässt sich auch nach Wiedeburg, angesichts des ausserordentlich hohen Potentials der Erde, gegen welches alle erreichbaren Potentiale bei geladenen Metallen nur gering sind, auch nicht hinlänglich prüfen. Jedenfalls glaubt der genannte Forscher, dass seinen Annahmen von der Erfahrung nicht widersprochen wird.

Als zweites Beispiel für den Fall zweier Vorgänge diene ein ebenfalls von Herrn Wiedeburg gegebenes. Ein an einem Ende eingespannter Stab werde an seinem unteren Ende tordirt und erfahre zugleich Wärmeänderungen. Neben ϑ, S muss von den anderen Variabeln M der Torsionswinkel, L das Drehungsmoment der Torsionselasticität sein. Wir nennen den Torsionswinkel ψ, das Torsionsmoment T und haben also

$$c_1 d\vartheta = dS - rc_1\gamma_2\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - rc_1 d\psi + \gamma_1\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt,$$

$$c_2 dT = d\psi - rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt - rc_2 dS + \gamma_2\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Für constantes S, also ohne Rücksicht auf die Wärmevorgänge, folgt hieraus

$$c_2 (dT)_S = d\psi - rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt,$$

also

$$d\psi = c_2 (dT)_S + rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt.$$

Setzen wir einmal $(dT)_S = +\delta$, ein andermal $(dT)_S = -\delta$ und bezeichnen die zugehörigen $d\psi$ mit $d\psi_+$ und $d\psi_-$, so ergiebt sich

$$d\psi_+ = +c_2\delta + rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi_+}{dt}\right)^2 dt$$

$$d\psi_- = -c_2\delta + rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi_-}{dt}\right)^2 dt.$$

Hieraus folgt, dass die beiden $d\psi$ nicht entgegengesetzt gleich sind, vielmehr ist

$$d\psi_+ + d\psi_- = rc_2\gamma_1\left[\left(\frac{d\psi_+}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\psi_-}{dt}\right)^2\right] dt.$$

Diese Ungleichheit ist kein neues Ergebniss, sondern eben schon in der Annahme, dass der Torsionsvorgang ein nicht umkehrbarer sein soll, enthalten. Sie muss aber so verstanden werden, dass der Torsionswinkel nicht wieder auf seinen ursprünglichen Betrag zurückgebracht werden kann, wenn man die gleiche Torsionskraft in entgegengesetzter Richtung wirken lässt, ganz so wie bei Deformationen mit „dauernden" Formveränderungen.

Die „elastische Nachwirkung" aus dieser Gleichung herauszulesen, scheint mir nicht zulässig. Ebensowenig aus der integrirten Differentialgleichung

$$c_2 (T - T_0) = \psi - \psi_0 - rc_2\gamma_1 \int_0^t \left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt,$$

denn die Differentialgleichung enthält nichts von der „Vorgeschichte" des Stabes, also kann auch das Integral nichts davon enthalten. Vielmehr giebt die Differentialgleichung eine quadratische Gleichung für $\frac{d\psi}{dt}$:

$$\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 - \frac{1}{rc_2\gamma_1}\frac{d\psi}{dt} = -\frac{1}{r\gamma_1}\frac{dT}{dt},$$

also

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{1}{2}\frac{1}{r c_2 \gamma_1} \pm \sqrt{-\frac{1}{r\gamma_1}\frac{dT}{dt} + \frac{1}{4 r^2 c_1^2 \gamma_1^2}}$$

und

$$\psi - \psi_0 = \frac{1}{2}\frac{1}{r c_2 \gamma_1}(t - t_0) \pm \int_{t_0}^{t} dt \sqrt{-\frac{1}{r\gamma_1}\frac{dT}{dt} + \frac{1}{4 r^2 c_2^2 \gamma_1^2}}.$$

Das Integral rechts hängt davon ab, welche Function T von t ist. Ist T constant, so hat man

$$\psi - \psi_0 = 0 \text{ oder } = \frac{1}{r c_2 \gamma_1}(t - t_0).$$

Ist T proportional der Zeit, nämlich $T - T_0 = at$, so wird $\frac{dT}{dt} = a$ und $\psi - \psi_0$ abermals proportional $t - t_0$. Aber T kann irgend eine beliebige Function von t sein. Danach richtet sich das Integral, und von elastischer Nachwirkung ist darin nichts vorhanden. Das bietet also Herrn Wiedeburg's Theorie nicht, und kann es auch nicht bieten, da nicht umkehrbare Deformationserscheinungen in der allerverschiedensten Weise denkbar sind, und es hängt alles von $\frac{dT}{dt}$ ab. Der Unterschied gegen die gewöhnliche Theorie ist gerade darin zu sehen. In dieser bedarf es der Kenntniss, wie das Torsionsmoment mit der Zeit etwa variirt, nicht für die Kenntniss des Torsionseffects, denn es ist $\psi - \psi_0 = c_2(T - T_0)$, in der neuen Theorie ist diese Kenntniss aber unumgänglich, was in der Wiedeburg'schen Behandlung seines Beispiels gerade nicht hervortritt.

Ferner haben wir

$$c_1 (d\vartheta)_S = - r c_1 d\psi + \gamma_1 \left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt.$$

Das gäbe den Wärmeeffect durch die Torsion.

Beide Theile sind mir physikalisch nicht recht verständlich. Der erste Theil des Wärmeeffects würde besagen, dass, je nachdem ich im einen oder anderen Sinne drille, der Draht sich erwärmt oder abkühlt. Das ist wohl noch nicht beobachtet und bei homogenen Substanzen auch nicht anzunehmen. Der zweite Theil ist proportional dem Quadrate der Torsionsgeschwindigkeit, von der Richtung der Drillung also zwar unabhängig, aber ganz so, wie der erstere, von den relativen Bewegungen im Drahte unabhängig. Also die Reibungswärme kann es nicht sein.

Fasst man die Wärme als von der Art der lebendigen Kraft einer Bewegung auf, so würde dieser zweite Theil besagen, dass auch nicht molekulare, sondern gewöhnliche Massenbewegung Wärme ist. Das ist schon öfter behauptet worden. Indessen trifft das immer nur den

zweiten Theil; Bewegung selbst hat wohl noch Niemand für der Wärme entsprechend angesehen. Beide Theile also würden einen neuen, bisher nicht bekannten thermischen Effect der Torsion andeuten, scheinen mir aber beide sehr problematisch.

Weiter ist als Gegenstück zum vorigen Effect

$$c_2 (dT)_\psi = - r c_2 dS + \gamma_2 \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Das soll der thermisch-elastischen Nachwirkung Rechnung tragen. Doch weiss ich diese Gleichung ebenso wenig physikalisch zu deuten, wie die frühere. Dass das Torsionsmoment durch Wärmevorgänge sich ändert, ist gewiss. Aber diese Aenderung wird aufgefasst als nicht durch die Wärmeänderung selbst, sondern durch die in Folge dieser Aenderung eingetretene Aenderung der molekularen Eigenschaften des Drahtes hervorgebracht. Dem trägt die obige Gleichung nicht Rechnung, sondern nur den unmittelbaren Wärmeänderungen.

Endlich haben wir noch

$$c_1 (d\vartheta)_\psi = dS - r c_1 \gamma_2 \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt,$$

was dem Früheren zu Folge zum Carnot-Clausius'schen Principe führt.

Für die Reibungsvorgänge wird wohl, im einfachen Falle einer linearen Strömung, L_1 eine Kraft, M_1 eine relative Geschwindigkeit sein.

Herr Wiedeburg hat ein Beispiel auch für drei Vorgänge geliefert, indem er zu den Wärme- und Elektricitätsvorgängen noch die „Härtevorgänge" hinzunahm. In diesem Falle haben wir drei Widerstandscoefficienten:

$$36) \qquad \begin{cases} \omega_1 = a_1 L_1 + a_2 L_2, \\ \omega_2 = b_1 \vartheta + b_2 L_1, \\ \omega_3 = c_1 L_2 + c_2 \vartheta. \end{cases}$$

L_1 ist wie früher ein elektrisches Potential, L_2 eine Art Cohäsionsintensität, M_1 eine Elektricitätsmenge, M_2 eine Cohäsionsquantität. Man ersieht hieraus schon, dass es meist schwer ist, für den betreffenden Vorgang bestimmte Definitionen der einzelnen Grössen aufzustellen.

Auch hier sind die Formeln ungemein schwer physikalisch zu deuten, und ich gehe deshalb darauf nicht weiter ein.

Die Wiedeburg'sche Theorie ist hier sehr eingehend behandelt; in ihrem gegenwärtigen Stande ist sie offenbar sehr mangelhaft und schwer zu fassen. Es ist möglich, dass sie weiter ausgebildet werden kann. Namentlich wird man meines Erachtens die Beziehungen zwischen den Coëfficienten aufgeben müssen, wie das der Urheber

dieser Theorie selbst andeutet. Es ist schade, dass es dem geistvollen Manne nicht vergönnt gewesen ist, seine Arbeit zu vollenden.

Mit nicht umkehrbaren Vorgängen hat sich auch Herr Duhem beschäftigt [1]). Soviel ich aus seinen Arbeiten entnehme, in denen — was bei der ausserordentlichen Schwierigkeit des Gegenstandes nicht auffallen kann — der Standpunkt oft gewechselt und die Ergebnisse viel nachgebessert sind, beruht seine Theorie in Folgendem:

Es sei ein Vorgang bestimmt durch Temperatur und eine Variable x, die einen Dissociationsgrad, das Stadium einer chemischen Reaction, den Grad einer Härtung u. s. f. darstellen kann; so wird für umkehrbare Aenderungen angenommen (Bd. I, S. 101, Gleichung U_4)

37) $$JS = -\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x, \qquad U = F - \vartheta\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x$$

und es ist im Gleichgewicht

38) $$dW = -\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_\vartheta dx.$$

S, U, F sind Functionen von x und ϑ.

Setzt man

$$dW = -Xdx,$$

so wird

39) $$X = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_\vartheta.$$

Aendert nun sich der Zustand des Systems so, dass die Variabeln x, ϑ und das X übergehen in $x + \delta x$, $\vartheta + \delta\vartheta$, $X + \delta X$, so wird, wenn der neue Zustand abermals ein Gleichgewichtszustand ist,

40_1) $$\delta W' = -(X + \delta X)\, d(x + \delta x)$$
$$= -\left(\frac{\partial F(x+\delta x, \vartheta+\delta\vartheta)}{\partial(x+\delta x)}\right)_{\vartheta+\delta\vartheta} d(x + \delta x)$$

oder auch, weil die Differentiation nach $x + \delta x$ nichts anderes ergiebt als die nach x

40_2) $$\delta W' = -\frac{\partial}{\partial x}\left[F + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_\vartheta \delta x + \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x \delta\vartheta\right]_\vartheta d(x + \delta x),$$

indem die Entwickelung nach dem Taylor'schen Satze auf die linearen Glieder beschränkt wird. Hieraus folgt

---

[1]) In einer Reihe von Aufsätzen über dauernde Aenderungen und die Thermodynamik, erschienen in Ostwald's Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 22, S. 545; Bd. 23, S. 193; Bd. 28, S. 577; Bd. 33, S. 641; Bd. 34, S. 312; Bd. 35, S. 680; Bd. 37, S. 91.

41) $$\delta X = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_\vartheta \delta x + \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x\right]_\vartheta \delta\vartheta.$$

Ist diese Beziehung für X, die als äussere Kraft bezeichnet werden kann, erfüllt, so stellt auch die zweite Lage eine Gleichgewichtslage dar.

Herr Duhem macht nun die Annahme, dass für die studirten Systeme jede reelle oder virtuelle Aenderung, die aus einer stetigen Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen besteht, eine umkehrbare ist. Die Gleichung 41) ist also Bedingung für diese umkehrbaren Vorgänge. Ist nun ein Vorgang nicht umkehrbar, so wird im Allgemeinen auch die Gleichung 41) nicht stattfinden. Herr Duhem setzt dann an

42) $$\delta X = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_\vartheta \delta x + \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x\right]_\vartheta \delta\vartheta + f(x, \vartheta, X)\,|\delta x|,$$

woselbst $|\delta x|$ den absoluten Betrag von δx angiebt, und diese Gleichung soll gelten, wenn ein nicht umkehrbarer Vorgang aus einer Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen besteht. Das ist also die Grundgleichung der Duhem'schen Theorie für den besonderen Fall einer Variabeln neben ϑ.

Sind mehrere Variabele $x_1, x_2 \ldots$ vorhanden und ihnen entsprechend mehrere Kräfte $X_1, X_2 \ldots$ (wobei „Kraft" lediglich den Factor der betreffenden zugeführten äusseren Arbeit bedeutet), so wäre

43)
$$\begin{cases} \delta X_1 = \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_1^2}\delta x_1 + \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial \vartheta}\delta\vartheta + \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2}\delta x_2 \\ \qquad\qquad + \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_3}\delta x_3 + \cdots + f_1|\delta x_1|, \\ \delta X_2 = \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_2^2}\delta x_2 + \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial \vartheta}\delta\vartheta + \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial x_1}\delta x_1 \\ \qquad\qquad + \dfrac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial x_3}\delta x_3 + \cdots + f_2|\delta x_2|, \end{cases}$$

u. s. f.

F und die f sind Functionen aller Variabeln $\vartheta, x_1, x_2, \ldots$ Die f ausserdem Functionen der $X_1, X_2, \ldots$ Falls unter den Variabeln einige vorhanden sein sollten, in Bezug auf welche Umkehrbarkeit des Vorgangs möglich ist, fällt in denjenigen obigen Gleichungen, welche auf diese Variabeln Bezug haben, das letzte Glied fort.

Wir betrachten nun mit Herrn Duhem einige Fälle, zunächst allgemeiner Art.

Der Vorgang sei isothermisch, also $\delta\vartheta = 0$, und die Werthe von x mögen stets wachsen, so ist, wenn er wirklich stattfindet, für eine Variable x neben ϑ

$$44_1) \qquad \frac{dX}{dx} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + f.$$

Die durch diese Gleichung bestimmten Werthe von F (f muss bekannt sein) als Function von x und X bilden eine aufsteigende Isotherme. Nimmt x stetig ab, so wird $|dx| = -dx$ und

$$44_2) \qquad \frac{dX}{dx} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - f.$$

Das giebt die absteigende Isotherme.

Man sieht hieraus, da f von Null verschieden sein soll, dass eine Isotherme nur aufsteigen oder nur absteigen kann. Dagegen können sich die beiden Arten Isothermen schneiden. Im Schnittpunkt haben wir, wenn die $\frac{dX}{dx}$ durch $+$ und $-$ unterschieden werden,

$$45) \qquad \left(\frac{dX}{dx}\right)_+ + \left(\frac{dX}{dx}\right)_- = 2\,\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}.$$

F ist eine Function nur von x und ϑ, zeichnen wir also alle Isothermen beider Art, so liegen hiernach die Schnittpunkte gleicher Isothermen auf einer zur X-Achse parallelen Linie. Wo sich nun zwei solche Isothermen schneiden, kann x steigen oder fallen, also wird der Schnittpunkt ein Gleichgewichtspunkt sein. Bei möglichen isothermischen Aenderungen verschiebt sich also durch Temperaturänderung das Gleichgewicht parallel der Kraftachse. Herr Duhem macht dazu die Hypothese

$$46) \qquad dX\,dx > 0,$$

d. h. dass Kraft und Variable sich stets im gleichen Sinne ändern. Alsdann ist

$$47) \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + f > 0, \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - f > 0,$$

also unter allen Umständen

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} > 0.$$

Letzteres ist bekanntlich (S. 307), gegenüber umkehrbaren Vorgängen, Bedingung für Stabilität des Gleichgewichts. Die gleiche Bedingung soll hiernach gegenüber umkehrbaren Vorgängen bestehen.

Zweitens sei $X = Const.$, die Vorgänge werden isobar genannt. Also

$$48) \qquad 0 = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\,dx + \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta}\,d\vartheta + f|dx|;$$

und für aufsteigende Isobaren

$$49_1) \qquad 0 = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + f\right) dx + \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta}\,d\vartheta,$$

für absteigende Isobaren

$$49_2) \qquad 0 = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - f\right) dx + \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} d\vartheta.$$

Es gilt also das Nämliche wie von den Isothermen. Für die Stabilität eines etwaigen Gleichgewichtes hat Herr Duhem auch hier zuerst eine besondere Hypothese gemacht. In seiner letzten erschienenen Arbeit scheint er diese und die frühere allgemein durch die Hypothese zu ersetzen, dass die Function $F(\vartheta, x_1, x_2, \ldots) - X_1 x_1 - X_2 x_2 \ldots$ ein Minimum sein soll.

Bilden wir jetzt einen beliebigen endlichen Vorgang durch Integration der Grundgleichung 42), so ist dabei zu beachten, dass $|dx$ immer einen absoluten Werth darstellt, also nicht der Veränderung von x selbst entspricht. Deshalb zeichnen wir das Integral des letzten Gliedes aus durch ein Summenzeichen und haben, wenn dem Anfangszustand die Variabeln x_0, ϑ_0, X_0, dem Endzustand die x_1, ϑ_1, X_1 angehören:

$$50) \quad X_1 - X_0 = \frac{\partial F(x_1, \vartheta_1)}{\partial x_1} - \frac{\partial F(x_0, \vartheta_0)}{\partial x_0} + \Sigma f(x, \vartheta, X) |dx|.$$

Geschlossen kann hiernach der Vorgang nur sein, wenn

$$51) \qquad \Sigma f(x, \vartheta, X) \, |dx| = 0$$

ist. Daraus und aus der Thatsache, dass $|dx|$ immer positiv ist, folgt, dass in einem nicht umkehrbaren Kreisprocess f sein Zeichen mindestens einmal wechseln muss, mindestens einmal muss f durch Null gehen.

Nehmen wir alle möglichen Kreisprocesse, so bekommen wir unendlich viele Punkte, in welchen f Null ist. Die Gesammtheit dieser Punkte, in denen also

$$52) \qquad f(x, \vartheta, X) = 0$$

ist, nennt Herr Duhem eine natürliche Zustandsfläche. In jedem Kreisprocess wird diese Zustandsfläche mindestens zweimal geschnitten.

In der Gleichung 50) sei $x_1 = x_0 + \delta x$ und δx sehr klein, ebenso sei $\vartheta_1 = \vartheta_0 + \delta\vartheta$ und $\delta\vartheta$ sehr klein, dann ist auch $X_1 - X_0$ sehr klein, somit

$$X_1 - X_0 = \frac{\partial^2 F}{\partial x_0^2} \delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial x_0 \partial \vartheta_0} \delta\vartheta + \Sigma f(x, \vartheta, X) \, |dx|.$$

Der Vorgang sei isobar und isothermisch, so wird $X_1 - X_0 = 0$, $\delta\vartheta = 0$ und

$$53_1) \qquad \delta x = x_1 - x_0 = - \frac{\Sigma f(x, \vartheta, X) |dx|}{\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}}$$

δx ist die dauernde Aenderung der Variabeln x, diese ist also von derselben Grössenordnung wie $|dx|$.

Wir können den Vorgang auch endlich nehmen, er muss dann so beschaffen sein, dass die dauernden Aenderungen von x klein sind. Ist er auch isobar und isothermisch, oder, falls er nicht genau isothermisch und isobar ist, sind die Aenderungen von Temperatur und Kraft noch klein gegen die Aenderung von x, so gilt die obige Gleichung auch für solche endliche Vorgänge. Wenn auch noch die Aenderungen so ablaufen, dass überhaupt x, ϑ, X jeder Zeit von den Anfangswerthen nur wenig verschieden sind, so haben wir unter den vorgenannten Umständen[1])

$$53_2) \quad . \qquad x_1 - x_0 = -\frac{f(x, \vartheta, X)\, \Sigma\, |dx|}{\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}} .$$

Es ist angenommen, dass auch bei nicht umkehrbaren Vorgängen

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} > 0$$

ist. Alsdann hängt das Zeichen von $x_1 - x_0$ von dem von f ab. Da die Fläche $f = 0$ die Gebiete positiver und negativer Werthe dieser Grösse f scheidet, so ist die dauernde Aenderung $x_1 - x_0$ positiv oder negativ, je nachdem der Vorgang auf der einen oder anderen Seite der natürlichen Zustandsfläche liegt. Schneidet sein Weg die Zustandsfläche, so kann die dauernde Aenderung in dem einen oder anderen Sinne ausfallen.

Das Anwendungsgebiet einer solchen Gleichung ist darum ziemlich beschränkt, denn beispielsweise sind alle Vorgänge, die sich Kreisvorgängen nähern, ausgeschlossen, weil bei diesen f während des Vorganges mindestens einmal sein Zeichen wechseln muss.

Geschieht der Vorgang so, dass stets $f(x, \vartheta, X) = 0$ ist, dass also die Curve, welche ihn darstellt, ganz auf der natürlichen Zustandsfläche liegt, so ist der Vorgang umkehrbar, also alle reversiblen, umkehrbaren Vorgänge liegen auf der natürlichen Zustandsfläche. Entfernt sich der Weg nur sehr wenig von der natürlichen Zustandsfläche, wobei er sie, wenn er einem Kreisprocess angehört, mindestens zweimal schneiden muss, so ist der Vorgang zwar nicht mehr genau reversibel, aber (abgesehen von Vorgängen explosiver Art) nahezu reversibel. Solche Vorgänge werden „pseudoreversibel" genannt. Solche pseudoreversible Vorgänge sollen sich so verhalten wie reversible, also der Gleichung genügen

---

[1]) Die Bedingungen sind hier etwas anders und schärfer gefasst, als von Herrn Duhem geschehen.

$$\int \frac{\delta Q}{\vartheta} = S(x_1, \vartheta_1) - S(x_0, \vartheta_0).$$

Wie sich Vorgänge, die weder reversibel noch pseudoreversibel sind, gegenüber dem Carnot-Clausius'schen Principe verhalten, scheint Herr Duhem, der letzterschienenen Arbeit zufolge, unentschieden zu lassen (s. auch S. 352).

Bleiben wir also noch bei den pseudoreversiblen Vorgängen. Es ist die aufgenommene Wärmemenge

$$J d Q = d U - X d x.$$

Für solche Vorgänge besteht sehr angenähert die Gleichung

$$f(x, \vartheta, X) = 0,$$

also, wenn wir daraus X berechnen, die

$$X = g(x, \vartheta).$$

Ferner ist

$$U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}, \quad d U = \frac{\partial F}{\partial x} d x + \frac{\partial F}{\partial \vartheta} d\vartheta - \frac{\partial F}{\partial \vartheta} d\vartheta - \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} d\vartheta - \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} d x,$$

somit

$$54) \qquad J d Q = \left(\frac{\partial F}{\partial x} - \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} - g\right) d x - \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} d\vartheta.$$

Diese Gleichung, durch ϑ dividirt, soll ein vollständiges Integral geben, also ist

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} - \frac{g}{\vartheta}\right) = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2}\right),$$

woraus folgt

$$55) \qquad \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} - \frac{\partial g}{\partial \vartheta}\right) - \frac{1}{\vartheta^2}\left(\frac{\partial F}{\partial x} - g\right) = 0.$$

Bei umkehrbaren Processen mit p als Kraft und v als Variabeln ist diese Gleichung wegen

$$X = g = -p = \frac{\partial F}{\partial v}$$

identisch erfüllt. Sonst haben wir, wenn

$$\frac{\partial F}{\partial x} - g = \psi$$

gesetzt wird, nach 55),

$$\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \psi = 0,$$

also durch Integration

$$log\,\psi - log\,\vartheta = \varphi'(x),$$

wo φ' nur von x abhängt, und es wird

$$\psi = \frac{\partial F}{\partial x} - g = \vartheta\,\varphi\,(x).$$

Indem man für $\varphi(x)$ schreibt $\frac{d\omega(x)}{dx}$ und für $-\vartheta\,\omega + F$ setzt $\mathfrak{F}(x,\vartheta)$, wird

56) $$X = g = \frac{\partial \mathfrak{F}\,(x,\vartheta)}{\partial x}.$$

Das entspricht genau der Form für umkehrbare Processe, woselbst mit $X = -p$, $x = v$ das $p = -\frac{\partial F}{\partial v}$ war. Da wir gesetzt hatten

$$\mathfrak{F} = -\vartheta\,\omega + F,$$

so ist, weil ω von ϑ nicht abhängt,

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \vartheta} + \omega,$$

somit

57) $$U = \mathfrak{F} + \vartheta\,\omega - \vartheta\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \vartheta} + \omega\right) = \mathfrak{F} - \vartheta\,\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \vartheta},$$

also dieselbe Function von $\mathfrak{F}$ wie bei umkehrbaren Processen von F. Schreiben wir ferner analog wie für umkehrbare Processe, woselbst $U = F + J\vartheta S$ ist,

58) $$U = \mathfrak{F} + J\vartheta\mathfrak{S},$$

so wird die der Entropie entsprechende Function $\mathfrak{S}$

59) $$J\mathfrak{S} = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \vartheta},$$

und für Vorgänge

60) $$\frac{dQ}{\vartheta} = d\mathfrak{S}.$$

Das heisst pseudoreversible Vorgänge sind genau so zu behandeln wie reversible, für welche die freie Energie $\mathfrak{F}$ und die Entropie $\mathfrak{S}$ ist.

Wir nehmen als dritte Variable v hinzu, so giebt die Gleichgewichtsbedingung gegen mögliche umkehrbare Vorgänge, falls auf den Körper ein allseitig gleicher Druck wirkt,

61) $$\frac{\partial F(x,v,\vartheta)}{\partial v} = -p.$$

Besteht neben dieser Gleichung, die immer bestehen muss (Seite 305), auch die

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0,$$

so nennt Herr Duhem das Gleichgewicht ein vollständiges, anderenfalls ein theilweises.

Ferner wird die freie Energie so gerechnet, dass sie in einem Gleichgewicht, welches mit Bezug auf einen möglichen isothermischen umkehrbaren Vorgang stabil ist, ein Minimum darstellt, so dass

62) $$(\delta F)_\vartheta = 0, \qquad (\delta^2 F)_\vartheta > 0$$

ist, woraus folgt, dass wir haben müssen

63) $$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\delta x^2 + 2\frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\delta x\,\delta v + \frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\delta v^2 > 0.$$

Da die Aenderungen δx, δv möglich sein sollen, müssen sie auch reell sein. Folglich ist

64) $$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\right)^2 > 0.$$

Aber es ist auch (Seite 307)

65) $$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} > 0,$$

somit muss sein

66) $$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} > 0.$$

Die entsprechende Grösse $\frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}$ kann positiv oder negativ sein. Nun haben wir für zwei benachbarte isothermisch-isopiestische Zustände

$$p = -\frac{\partial F(x, v, \vartheta)}{\partial v}, \qquad p = \frac{\partial F(x+\delta x,\, v+\delta v, \vartheta)}{\partial (v+\delta v)},$$

woraus folgt

67) $$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\delta v + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\delta x = 0.$$

$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}$ ist positiv, somit haben wir gleichzeitig

68) $$\begin{cases} \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v} > 0, & \frac{\partial x}{\partial v} < 0; \\ \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v} < 0, & \frac{\partial x}{\partial v} > 0. \end{cases}$$

Die aufgenommene Wärme ist allgemein

$$J\delta Q = \delta U + p\,\delta v$$

und da

$$U = F - \vartheta\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v$$

ist, wird

69) $$J\delta Q = \delta\left[F - \vartheta\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v\right] + p\delta v$$
$$= \delta F - \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v \delta\vartheta - \vartheta\delta\left[\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v\right] + p\delta v.$$

In isothermischen Vorgängen ist somit

$$J\delta Q = \frac{\partial F}{\partial x}\delta x + \frac{\partial F}{\partial v}\delta v - \vartheta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial v}\delta v\right) + p\delta v$$

oder wegen des Werthes von p

70) $$J\delta Q = \frac{\partial F}{\partial x}\delta x - \vartheta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial v}\delta v\right).$$

Bei vollständigem Gleichgewicht soll $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ sein. Dann wird

71) $$J\delta Q = -\vartheta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial v}\delta v\right).$$

Endlich, wenn der Vorgang auch noch isopiestisch ist, nach 67)

72) $$J\delta Q = -\frac{\vartheta}{\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial x}\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial v}\frac{\partial^2 F}{\partial v\,\partial x}\right)\delta x.$$

Im allgemeinen Fall führen wir an Stelle der freien Energie das thermodynamische Potential ein. Da $F = \Phi - pv$ ist, so haben wir $\left(\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)_v = \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}$, weil ϑ und p unabhängige Variabele sind, also

$$\delta U = \delta\Phi - \delta(pv) - \vartheta\delta\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right) - \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\delta\vartheta,$$

woraus folgt

73) $$J\delta Q = \delta\Phi - \vartheta\delta\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta} - \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\delta\vartheta - v\delta p$$
$$= \delta\left(\Phi - \vartheta\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right) - v\delta p$$

oder

74) $$J\delta Q = \frac{\partial\Phi}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial\Phi}{\partial p}\delta p - \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\delta\vartheta$$
$$- \vartheta\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x\,\partial\vartheta}\delta x + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\vartheta^2}\delta\vartheta + \frac{\partial^2\Phi}{\partial p\,\partial\vartheta}\delta p\right) - v\delta p$$
$$= \frac{\partial\Phi}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\Phi}{\partial p}\delta p - \vartheta\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x\,\partial\vartheta}\delta x + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\vartheta^2}\delta\vartheta + \frac{\partial^2\Phi}{\partial p\,\partial\vartheta}\delta p\right) - v\delta p.$$

Für einen isopiestischen Vorgang wird hieraus

$$75) \qquad J\delta Q = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \vartheta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \vartheta}\right) \delta x - \vartheta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \vartheta^2} \delta \vartheta,$$

und wenn auch die Temperatur constant ist,

$$76) \qquad J\delta Q = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \vartheta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \vartheta}\right) \delta x.$$

Die Grösse Φ ist als Function von x, p, ϑ aufgefasst, indem wir darin die Variabele v mit Hülfe der Gleichung 61) eliminirt denken. Nun ist, indem v als Function von x, p, ϑ eingesetzt wird,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial x} + p\frac{\partial v}{\partial x}.$$

Also haben wir wegen 61) auch

$$77) \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x},$$

und entsprechend

$$78) \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = v,$$

$$79) \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} = \frac{\partial F}{\partial \vartheta}.$$

Die erneute Differentiation ergiebt

$$80) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \dfrac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2 F}{\partial x \partial v}\dfrac{\partial v}{\partial x}, \\ \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} = \dfrac{\partial v}{\partial p}, \\ \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial \vartheta^2} = \dfrac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} + \dfrac{\partial^2 F}{\partial \vartheta \partial v}\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}, \\ \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \vartheta} = \dfrac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} + \dfrac{\partial^2 F}{\partial x \partial v}\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta} = \dfrac{\partial^2 F}{\partial \vartheta \partial x} + \dfrac{\partial^2 F}{\partial \vartheta \partial v}\dfrac{\partial v}{\partial x}, \\ \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial v} = \dfrac{\partial^2 F}{\partial x \partial v}, \\ \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial p} = \dfrac{\partial^2 F}{\partial x \partial v}\dfrac{\partial v}{\partial p}, \end{cases}$$

u. s. f.

Da ferner aus der Differentiation von 61) folgt

$$81) \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\frac{\partial v}{\partial p} = -1, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial x},$$

so bekommen wir nach den Gleichungen unter 80) und den Ungleichungen 63) bis 66),

$$82)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} = \dfrac{\partial^2 F}{\partial x^2} - \left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial v\,\partial x}\right)^2 \dfrac{1}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2}} = \dfrac{1}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2}} \left[\dfrac{\partial^2 F}{\partial x^2}\,\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2} - \left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial v\,\partial x}\right)^2\right] > 0 \\ \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial p^2} = \dfrac{\partial v}{\partial p} = -\dfrac{1}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2}} < 0 \\ \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}\,\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial p^2} - \left(\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial x\,\partial p}\right)^2 < 0 \\ \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial x\,\partial p} = -\dfrac{\dfrac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2}} \lessgtr 0. \end{cases}$$

Die Hauptgleichung 61) nimmt nun Herr Duhem auch in diesem Falle als für nicht umkehrbare Vorgänge gültig an. Ebenso müssen die Gleichungen 69) bis 76) bestehen bleiben. Die anderen Beziehungen werden dem früheren Fall entsprechend abgeändert.

Die Nichtumkehrbarkeit bestehe mit Bezug auf die Grösse x, so wäre für nicht umkehrbare Vorgänge nach 43)

$$83)\quad \delta X = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\,\delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial\vartheta}\,\delta\vartheta + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\,\delta v + f(x, v, \vartheta, X)\,|\delta x| .$$

Diese Gleichung kann auch in eine solche des thermodynamischen Potentials verwandelt werden, indem wir die Gleichgewichtsbedingung nach v aufgelöst denken. Wir haben dann

$$\delta v = \frac{\partial v}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial v}{\partial\vartheta}\,\delta\vartheta + \frac{\partial v}{\partial p}\,\delta p$$

und erhalten

$$84)\quad \delta X = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial v}{\partial x}\right)\delta x + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial\vartheta} + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial v}{\partial\vartheta}\right)\delta\vartheta + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial v}{\partial p}\,\delta p + f(x, v, \vartheta, X)\,|\delta x| .$$

Also zufolge der Gleichungen unter 80)

$$85)\quad \delta X = \frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}\,\delta x + \frac{\partial^2\Phi}{\partial x\,\partial\vartheta}\,\delta\vartheta + \frac{\partial^2\Phi}{\partial x\,\partial p}\,\delta p + g(x, p, \vartheta, X)\,|\delta x|,$$

Die Gleichung entspricht genau der für F.

Isotherme Vorgänge ergeben

$$86) \qquad \delta X = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \delta x + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial p} \delta p + g'(x, p, X) |\delta x|,$$

und falls sie auch isopiestisch sind

$$87) \qquad \delta X = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \delta x + g''(x, X) |\delta x|.$$

Für die isothermisch-isopiestischen Curven gilt also alles für den früheren Fall Angegebene.

Geschieht der isothermische Vorgang ohne Beeinflussung der Veränderlichen x durch eine Kraft X, so haben wir

$$88) \qquad 0 = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial p} \delta p + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \delta x + g'''(x, p) |\delta x|.$$

Die einzelnen Glieder können also nicht alle gleiches Zeichen haben. Bei umkehrbaren isothermischen Vorgängen ist

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} > 0$$

und ebenso bei nicht umkehrbaren nach den Gleichungen unter 82). Herr Duhem erweitert diese Gleichung auf nicht umkehrbare, indem er setzt

$$89) \qquad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + g''(x, p) > 0,$$

$$90) \qquad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - g''(x, p) > 0.$$

Die Function g ist also nicht willkürlich, sondern für Zustände stabilen Gleichgewichts entweder positiv oder zwar negativ, aber dann absolut kleiner als $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$.

Ferner ist

$$91) \quad \begin{cases} 0 = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + g'\right) \delta x + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial p} \delta p \text{ für aufsteigende Isothermen,} \\ 0 = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - g'\right) \delta x + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial p} \delta p \text{ für absteigende Isothermen.} \end{cases}$$

Ersetzen wir darin p durch ϑ, so gelten die Gleichungen für aufsteigende bezw. absteigende Isopiesten. In beiden Fällen haben wir es mit Curven zu thun in der x, p-Ebene bezw. x, ϑ-Ebene. Wird die Grösse x durch eine Kraft X beeinflusst, so handelt es sich um isothermische bezw. isopiestische Flächen mit den Coordinaten x, p, X bezw. x, ϑ, X. Endlich haben wir auch isobarische Flächen mit den Variabeln x, p, ϑ. Die Gleichung

$$92) \qquad f(x, v, \vartheta, X) = 0 \quad \text{oder} \quad g(x, p, \vartheta, X) = 0$$

giebt nicht mehr eine natürliche Zustandsfläche, sondern eine unendliche Zahl solcher Flächen, und zwar isothermische, isopiestische (oder isometrische) und isobarische.

Bei isobarisch-isopiestischen Vorgängen haben wir

$$93) \qquad g(x, \vartheta) = 0,$$

also eine natürliche Zustandslinie in der Ebene x, ϑ. Jeder umkehrbare Vorgang muss auf seinem Wege mit dieser Linie zusammenfallen. Der Vorgang kann in sich zurücklaufen, wenn diese Linie Schleifen bildet. Die Linie theilt die Ebene in zwei Gebiete, deren eines positiven Werthen von g entspricht, während das andere negative hat. Da, wie früher, geschlossen werden muss, dass in einem Kreisvorgang g mindestens zweimal sein Zeichen zu wechseln hat, so muss ein nicht umkehrbarer solcher Vorgang die Linie $g(x, \vartheta) = 0$ mindestens zweimal schneiden. Ist der Vorgang nicht auch isobar, so wäre

$$g(x, \vartheta, X) = 0$$

die natürliche Zustandsfläche, und es träfen wieder alle früheren Schlüsse zu.

Die Differentiation dieser Zustandsgleichung ergiebt

$$\frac{\partial g}{\partial x}\, dx + \frac{\partial g}{\partial \vartheta}\, d\vartheta + \frac{\partial g}{\partial X}\, dX = 0,$$

somit, wenn wir den Vorgang auch isothermisch machen,

$$\frac{\partial X}{\partial x} = -\frac{\frac{\partial g}{\partial x}}{\frac{\partial g}{\partial X}},$$

daraus folgt

$$\frac{\partial g}{\partial x} = -\frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial X}.$$

Ist der Vorgang so geartet, dass x mit X wächst, so wird $\frac{\partial X}{\partial x} > 0$ sein. Herr Duhem macht nun offenbar die Annahme, dass die Function g mit x wachsen soll. Alsdann ist

$$\frac{\partial g}{\partial x} > 0,$$

und somit muss $\frac{\partial g}{\partial X}$ negativ sein. Nimmt umgekehrt x mit wachsendem X ab, so haben wir zugleich $\frac{\partial g}{\partial x} < 0$, also abermals $\frac{\partial g}{\partial X}$ negativ. Somit sollen allgemein für isothermisch-isopiestische Vorgänge die Beziehungen gelten

94)
$$\begin{cases} \dfrac{\partial g}{\partial X} < 0 \\ \dfrac{\partial g}{\partial x} > 0 \text{ für wachsende } x, \quad \dfrac{\partial g}{\partial x} < 0 \text{ für fallende } x. \end{cases}$$

Sodann haben wir für isopiestische Vorgänge, der Gleichung 53_2) nachgebildet:

95)
$$x_1 - x_0 = - \frac{g(x, \vartheta, X)\, \Sigma |dx|}{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}}.$$

Der Nenner ist nach 89) positiv, $\Sigma |dx|$ ist ebenfalls positiv, also hängt das Zeichen von $x_1 - x_0$ von dem von g ab, und zwar ist es dem dieser Grösse entgegengesetzt. Im Grunde genommen enthält die obige Gleichung nichts weiter als eine Definition, sie setzt fest, wann die Grösse x als wachsend anzusehen ist, oder falls dieses feststeht, wann g negativ oder positiv gerechnet werden soll.

Pseudoreversible Vorgänge giebt es auch bei solchen Vorgängen, die ausser von der Kraft noch von drei Variabeln abhängen. Geometrisch zu versinnlichen sind sie wie im früheren Falle, wenn mindestens eine der Variabeln als solche herausfällt.

Die weiteren allgemeinen Auseinandersetzungen des Urhebers dieser Theorie sind ungemein verwickelt. Das Wesentliche ist jedoch, wie der Leser sieht, auch hier die Umwandlung einer Ungleichung in eine Gleichung, denn die Gleichung 41) gilt für umkehrbare Vorgänge, für nicht umkehrbare wird sie zur Ungleichung und wird erst durch Hinzufügung eines neuen Gliedes für solche Vorgänge zurecht gemacht. Die Theorie gipfelt in dem Gleichungssystem 43), das wohl dauernden Werth haben wird. Leider geht die Anwendbarkeit dieser Theorie kaum über einige qualitative Ermittelungen und ist noch weiter beschränkt durch die zahlreichen ausdrücklich und stillschweigend gemachten Hypothesen, über die sich zunächst gar nichts sagen lässt. Die eingeführten Functionen sind eben in keinem Falle bekannt, und die behandelten Beispiele beziehen sich mehr auf eine Anwendung der Erfahrung auf die Theorie als der Theorie auf die Erfahrung.

Ich führe eines dieser Beispiele an. Es handelt sich um die Dehnung und Zerreissung eines gespannten Drahtes.

L_0, q_0 seien Länge und Querschnitt des Drahtes im Anfangszustand, L, q im Zustand zu einer bestimmten Zeit, nachdem der Draht durch ein Gewicht P gespannt war. Da die Spannungsarbeit $P\,dL$ ist, so haben wir x durch L, X durch P zu ersetzen. Indem wir noch die Dilatation des Drahtes durch l bezeichnen, die Spannung für die Flächeneinheit durch σ, also

$$l = \frac{L - L_0}{L_0}, \quad \sigma = \frac{P}{q_0}$$

setzen, wird, wenn wir als Variabele nunmehr l wählen

$$X = q_0 \sigma L_0$$

und die freie Energie wird eine Function von l, q, ϑ sein. Die Abhängigkeit von q wird vernachlässigt. Indem wir die freie Energie mit $q_0 L_0$ multiplicirt denken, ergiebt die Duhem'sche Theorie nach 42)

$$q_0 L_0 \delta\sigma = q_0 L_0 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\delta l + \frac{\partial^2 F}{\partial l \partial \vartheta}\partial\vartheta\right) + f'(l, q_0 L_0 \sigma, \vartheta)|\delta l|.$$

Es wird nun angenommen, dass das Gesetz, welches den Vorgang regelt, von Länge und Querschnitt des Drahtes unabhängig ist. Alsdann muss

$$f'(l, q_0 L_0 \sigma, \vartheta) = q_0 L_0 f(l, \sigma, \vartheta)$$

sein, somit

$$\delta\sigma = \frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\delta l + \frac{\partial^2 F}{\partial l \partial \vartheta}\delta\vartheta + f(l, \sigma, \vartheta)|\delta l|.$$

Die natürlichen Zustände sind bestimmt durch die Fläche

$$f(l, \sigma, \vartheta) = 0.$$

Wir nehmen aber an, dass der Vorgang isothermisch bei der Temperatur ϑ_0 geschieht, dann ist

$$\delta\sigma = \frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\delta l + f(l, \sigma, \vartheta_0)|\delta l|$$

und die Zustandslinie

$$f(l, \sigma, \vartheta_0) = 0$$

liegt in der l, σ-Ebene. Da im Coordinatenursprung $l = \sigma = 0$ ist, geht die Zustandslinie von diesem Ursprunge aus. Die l seien Ordinaten, die σ Abscissen.

Es wird nun angenommen, dass die Zustände so lange stabil sind, als die Dilatation eine gewisse von der Temperatur abhängige Grösse nicht überschreitet, darüber hinaus sollen sie labil werden. Ist also f eine positive Grösse, so lassen zufolge 53_2) die sehr kleinen unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur und der Spannung die Dilatation abnehmen bis zu einem bestimmten Werthe. Haben wir umgekehrt $f < 0$, so nimmt die Länge des Drahtes und die Dilatation ständig zu, entweder ebenfalls bis zu einem bestimmten Grenzwerth, oder über alles Maass hinaus. Herr Duhem glaubt hierin die Erscheinung der elastischen Nachwirkung sehen zu sollen, so lange es sich um Grenzwerthe der Dilatation handelt. Die Beobachtungen erstrecken sich dann auf die fortschreitende Verlängerung eines Drahtes, den man dauernd unter mässiger Belastung hält, und auf die fortschreitende Verkürzung eines Drahtes, der nach einer mässigen Belastung entlastet wird. Temperatur und Spannung des Drahtes sollen

nur innerhalb sehr enger Grenzen hin und her schwanken. Wenn kein Grenzwerth vorhanden ist, kann die Verlängerung stetig fortschreiten. Nun haben wir, indem ϑ als constant angesehen wird,

$$\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ = \frac{1}{\frac{\partial^2 F}{\partial l^2} + f} \text{ für die aufsteigende natürliche Zustandslinie,}$$

$$\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_- = \frac{1}{\frac{\partial^2 F}{\partial l^2} - f} \text{ für die absteigende natürliche Zustandslinie,}$$

somit

$$\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ - \left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_- = -\frac{2f}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2 - f^2}.$$

Nach 89) und 90) ist der Nenner positiv; da für diesen Fall f negativ sein sollte, so wird

$$\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ - \left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_- > 0.$$

Die Spannung σ nehme um eine Grösse a zu oder ab und gehe darauf wieder auf den ursprünglichen Werth σ_0 zurück. Dann ist, falls a einen kleinen Betrag hat,

$$l' - l = \left[\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ - \left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_-\right] a.$$

$l' - l$ bedeutet die Zunahme der Dilatation in Folge der Spannungsänderung. Geschieht die Schwankung der Spannung in der Zeiteinheit n Mal hinter einander, so ist die mittlere Geschwindigkeit u, mit der die Dilatation sich zu ändern strebt,

$$u = n a \left[\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ - \left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_-\right].$$

Also indem wir f auf den Spannungswerth σ_0 beziehen, um welchen herum die Spannung schwankt,

$$u = -2 n a \frac{f}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2 - f^2}.$$

Da

$$\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial l}\frac{dl}{dt} = \frac{\partial u}{\partial l} u$$

ist, so beschleunigt sich die Deformation eines Drahtes, dessen Spannung um eine mittlere Grösse mit mittlerer Geschwindigkeit schwankt, wenn $\frac{\partial u}{\partial l}$ positiv ist, und sie verzögert sich, wenn das Gegentheil stattfindet.

Wir haben aber

$$\frac{\partial u}{\partial l} = -2na\,\frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2 \frac{\partial f}{\partial l} - 2f\,\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\,\frac{\partial^3 F}{\partial l^3} + f^2\,\frac{\partial f}{\partial l}}{\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2 - f^2\right]^2}.$$

Der Nenner ist positiv, das Zeichen hängt also ab von dem Zeichen des Zählers.

Ist die Aenderung pseudoreversibel, so haben wir $f = 0$ zu setzen. Dann bleibt

$$\frac{\partial u}{\partial l} = -2na\,\frac{\frac{\partial f}{\partial l}}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2},$$

und es hat $\frac{\partial u}{\partial l}$ entgegengesetztes Zeichen wie $\frac{\partial f}{\partial l}$. Da letztere Grösse positiv oder negativ sein kann, vermag die Grösse $\frac{\partial u}{\partial l}$ ebenfalls positiv oder negativ zu sein, so dass die Deformation sich beschleunigt oder verzögert, je nachdem die Function f mit wachsender Dilatation abnimmt oder zunimmt.

Ferner haben wir für $\frac{\partial u}{\partial l} = 0$, also für gleichmässiges Fortschreiten der Dilatation in pseudoreversiblem Vorgange

$$\frac{\partial f}{\partial l} = 0.$$

Das würde besagen, dass f in Bezug auf l überhaupt constant ist, was bedeutungslos ist. Allgemein aber kann $\frac{\partial u}{\partial l} = 0$ sein, entweder wenn a oder n Null ist, was eben zur Folge hätte, dass die Spannung überhaupt nicht schwanken soll, oder wenn

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2 \frac{\partial f}{\partial l} - 2f\,\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\,\frac{\partial^3 F}{\partial l^3} + f^2\,\frac{\partial f}{\partial l} = 0$$

ist. Das ist eine Gleichung zwischen den Grössen l und σ_0 und stellt eine Linie in der l, σ_0-Ebene dar. Die Linie trennt zwei Gebiete von einander. Ihr selbst gehören Deformationen an, die sich in Folge von gleichmässigen Schwankungen der Spannung um einen Mittelwerth weder beschleunigen, noch verzögern. Von den beiden Gebieten betrifft eines Deformationen, die sich in Folge solcher Schwankungen beschleunigen, das andere solche, die sich verzögern. Da die Gleichung für $f = 0$, $\frac{\partial f}{\partial l} = 0$ identisch erfüllt ist, so geht diese Grenzlinie durch

denjenigen Punkt l', σ_0', für welchen die Dilatation den Grenzwerth hat, unterhalb dessen der Zustand stabil sein kann, oberhalb dessen er labil ist. Die Coordinaten dieses Punktes sind eben die aus den Gleichungen

$$f = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial l} = 0$$

zu berechnenden, und die Grenzlinie schneidet die Zustandslinie in diesem Punkte.

Ist der Vorgang so geartet, dass sein Weg die Grenzlinie schneidet, so bringen die Spannungsschwankungen zuerst verlangsamte Deformation hervor, dann gleichmässig sich ändernde, zuletzt beschleunigte Deformation, alles in Abhängigkeit von der Spannung σ_0, um welche die Schwankungen geschehen sollen, und der zugehörigen Dilatation.

Da letztere je nach der Stelle des Drahtes verschieden ist, so wird auch die Geschwindigkeit der Deformation in Folge Schwankungen längs des Drahtes variiren. Wie sie variirt, hängt nun von f und F ab. Sind f und die freie Energie so geartet, dass $\frac{\partial u}{\partial l}$ positiv ist, so nimmt die Geschwindigkeit der Deformation längs des Drahtes nach oben hin stetig ab. Findet das Umgekehrte statt, so wächst sie nach oben hin stetig an. Nun nimmt mit wachsender Dilatation zugleich der Querschnitt ab. Giebt es also im Draht eine Stelle, für welche die Dilatation rascher wächst als für die sie umgebenden Stellen — was von der Natur der Functionen F und f abhängt — so wird an dieser Stelle die Dilatation am raschesten ansteigen, der Draht wird also daselbst den Querschnitt rascher verkleinern als an anderen Stellen und eine Einschnürung erhalten, die gegebenen Falls das Zerreissen des Drahtes herbeiführen kann. Das wird dort geschehen, wo $\frac{\partial u}{\partial l}$ ein absolutes Maximum hat, während es zugleich negativ ist, also für

$$\frac{\partial^2 u}{\partial l^2} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial l} < 0.$$

In ähnlicher Weise behandelt Herr Duhem die Umwandlung des Schwefels in verschiedene Modificationen, die Erscheinung der Härtung der Metalle u. s. f. Auf einiges die Legierung der Metalle Betreffende kommen wir noch zurück. Alles thut nur dar, dass man in die Theorie das hinein interpretiren kann, was die Erfahrung bietet. Indessen ist damit doch schon etwas gewonnen.

Die letzte zu erwähnende Theorie ist von verschiedenen Forschern bearbeitet. Eine zusammenfassende und erweiterte Darstellung hat Herr Ladislaus Natanson gegeben[1]). Ich trage sie um so lieber

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 21 (1896), S. 193.

vor, als ich selbst schon vor mehr als 15 Jahren eine ähnliche Theorie entworfen habe, die nur, weil ich sie nicht anzuwenden wusste, bei Seite gelegt wurde. Der Grundgedanke ist der nämliche, der Maxwell bei der Ableitung seiner grossartigen Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen geleitet hat, nämlich die Benutzung der Lagrange'schen Gleichungen der Mechanik, die auch aus dem Hamilton'schen Princip abgeleitet werden können, indem den Grössen, die daselbst vertreten sind, umfassendere Bedeutung verliehen wird.

Es sei der Zustand eines Systems bestimmt durch die unabhängigen Variabeln $q_1, q_2, \ldots, q_n$ und deren Differentialquotienten nach der Zeit, die wir $q_1', q_2', \ldots, q_n'$ nennen. Die von aussen auf das System geleistete Arbeit bei einer virtuellen Aenderung der Variabeln ist

96) $$-\delta W = \Sigma P_i \delta q_i,$$

woselbst P_i die „Kraft" ist, welche die Aenderung der Variabeln q_i bewirkt.

Die Energie U soll abhängen sowohl von den Variabeln als von ihren Veränderungen mit der Zeit, wir bezeichnen sie deshalb mit einem anderen Buchstaben T und setzen hiernach

97) $$\delta T = \sum \frac{\partial T}{\partial q_i} \delta q_i + \sum \frac{\partial T}{\partial q_i'} \delta q_i'.$$

Endlich nennen wir die vom System während einer Zeiteinheit aufgenommene Wärme Q.

Nunmehr ergiebt das Hamilton'sche Princip für einen Vorgang im Zeitabschnitt $t_1 - t_0$, an dessen Anfang und Ende Variationen nicht mehr möglich sind,

98) $$\int_{t_0}^{t_1} (\delta T - \Sigma P_i \delta q_i - J \delta Q)\, dt = 0.$$

Wir betrachten zunächst den Fall einfacher Wärmeleitung. Die Wärme Q kann dann in ein Element des Körpers nur durch die Oberfläche eindringen; nennen wir $d\sigma$ ein Element dieser Oberfläche, Q' die eine Einheit derselben treffende Wärmemenge, (Q', n) den Winkel zwischen der Richtung des Wärmestromes und der nach innen gezogenen Normale an $d\sigma$, so ist

99_1) $$Q = \iint Q' \cos(Q', n)\, d\sigma$$

und in bekannter Umwandlung

99_2) $$Q = \iiint \left(\frac{\partial Q_x'}{\partial x} + \frac{\partial Q_y'}{\partial y} + \frac{\partial Q_z'}{\partial z} \right) dV,$$

falls dv ein Raumelement des Körpers bedeutet. Ist der Körper, wie wir annehmen, sehr klein, so geht das über in

$$99_3) \qquad Q = \left(\frac{\partial Q_x'}{\partial x} + \frac{\partial Q_y'}{\partial y} + \frac{\partial Q_z'}{\partial z}\right) dV.$$

Q_x', Q_y', Q_z' sind die Componenten der Wärmemengen. In diesem Falle also haben wir

$$100) \qquad \int_{t_0}^{t_1} \left[\delta T - \sum P_i \delta q_i - J\left(\frac{\partial Q_x'}{\partial x} + \frac{\partial Q_y'}{\partial y} + \frac{\partial Q_z'}{\partial z}\right) dV\right] dt.$$

Die Grösse T ist unbekannt; man weiss nicht von vornherein, wie sie von den einzelnen Variabeln abhängt. In Bezug auf eine solche Variabele, die Temperatur, vermögen wir aber aus dem Vorgang reiner Wärmeleitung eine Angabe zu machen. Allem nach, was wir hierüber wissen, hängt nämlich die Wärmebewegung nur von der Temperaturänderung ab, nicht von der Beschleunigung oder Verzögerung, mit der diese Aenderung vor sich geht. Daraus folgt bei Berücksichtigung der Hamilton'schen Gleichung, dass δT von einer Veränderung von ϑ' unabhängig sein muss. Hiernach ist T nur noch Function von ϑ, nicht mehr von ϑ'. Wir bezeichnen jetzt die Variabeln ausser ϑ mit ξ_1, ξ_2, ... und ihre Differentialquotienten nach der Zeit mit ξ_1', ξ_2' ... Dann ist also

$$101) \qquad \delta T = \frac{\partial T}{\partial \vartheta} \delta \vartheta + \sum \frac{\partial T}{\partial \xi_i} \delta \xi_i + \sum \frac{\partial T}{\partial \xi_i'} \delta \xi_i'$$

$$- \delta W = \sum P_i \delta \xi_i$$

$$\delta Q = Q^0 \delta \vartheta + \delta Q',$$

woselbst $\delta Q'$ nur von den Variationen der ξ abhängen kann. Die Wärmeleitung ist ein nicht umkehrbarer Vorgang, wollen wir auf die bekannten Gleichungen zurückkommen, so müssen wir für nicht umkehrbare Vorgänge $Q^0 = 0$ ansetzen. Also die Hypothesen, die wir bis jetzt gemacht haben, sind

$$102) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial T}{\partial \vartheta'} = 0 \text{ für alle Vorgänge,} \\ \dfrac{\partial Q}{\partial \vartheta} = 0 \text{ für nicht umkehrbare Vorgänge.} \end{cases}$$

Im Falle reiner Wärmeleitung soll T auch nicht von den ξ' abhängen. Ferner haben wir für wirkliche Vorgänge, welche in der Zeit variiren,

$$\delta \vartheta = \frac{d\vartheta}{dt} \delta t, \quad \delta \xi_i = \frac{d\xi}{dt} \delta t.$$

Die Hamilton'sche Gleichung geht also über in

$$\int_{t_0}^{t_1} \left[\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \frac{d\vartheta}{dt} + \sum \frac{\partial T}{\partial \xi_i} \frac{d\xi_i}{dt} - J\left(\frac{\partial Q_x'}{\partial x} + \frac{\partial Q_y'}{\partial y} + \frac{\partial Q_z'}{\partial z}\right) dV\right] \delta t \, dt$$

und wir bekommen, wenn als Variabele nur die Coordinaten angesehen werden,

$$103) \qquad \frac{\partial T}{\partial \vartheta}\frac{d\vartheta}{dt} + \frac{\partial T}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial T}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial T}{\partial z}\frac{dz}{dt} = J\left(\frac{\partial Q_x'}{\partial x} + \frac{\partial Q_y'}{\partial y} + \frac{\partial Q_z'}{\partial z}\right) dV.$$

Nun bedarf es für diesen Fall noch einer Hypothese über die Abhängigkeit der Grössen T und Q_x', Q_y', Q_z' von der Temperatur. Diese besteht darin, dass man setzt

$$104) \begin{cases} T = J\mu c_v \vartheta\, dV, \\ Q_x' = a_1\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_2\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_3\frac{\partial\vartheta}{\partial z}, \quad Q_y' = b_1\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + b_2\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + b_3\frac{\partial\vartheta}{\partial z}, \\ Q_z' = c_1\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + c_2\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + c_3\frac{\partial\vartheta}{\partial z}. \end{cases}$$

Alsdann giebt die Gleichung 103) sofort die Fourier'sche Gleichung für die Wärmeleitung. Von allgemeiner Bedeutung sind nur die Hypothesen unter 102); die anderen sind besondere Hypothesen für den besonderen Fall einer Wärmebewegung. Erstere behalten wir also allgemein bei.

Wenn wir in der Hamilton'schen Gleichung 98) δQ ersetzen durch $\Sigma R_i \delta q_i$, indem wir mit $R_i \delta q_i$ diejenige Wärmemenge bezeichnen, welche bei Aenderung der Variabeln q_i um δq_i aufgenommen wird, also

$$105) \qquad \delta Q = \Sigma R_i \delta q_i$$

setzen, so geht diese Gleichung über in

$$106) \qquad \int_{t_0}^{t_1} [\delta T - \Sigma (P_i + J R_i)\delta q_i]\, dt = 0,$$

woraus in bekannter Weise die Lagrange'schen Gleichungen folgen

$$107) \qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial q_i'}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} - P_i - J R_i = 0.$$

Diese führen, ebenfalls in bekannter Weise, zu dem Princip der Erhaltung der Kraft, indem sie ergeben

$$108) \qquad J\delta Q = \delta T - \Sigma P_i \delta q_i,$$

der erste Hauptsatz der Thermodynamik. Wir theilen nun die Energie T in zwei Theile, einer U^0 soll nur von den Variabeln abhängig sein, der andere T^0 auch von den Veränderungen dieser Variabeln, dann ist

$$109)\quad \delta T = \frac{\partial U^0}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial T^0}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \sum\frac{\partial U^0}{\partial \xi_i}\delta\xi_i + \sum\frac{\partial T^0}{\partial \xi_i}\partial\xi_i + \sum\frac{\partial T^0}{\partial \xi_i'}\delta\xi_i'.$$

Wir machen jetzt eine weitere Hypothese über die Gesammtenergie T, nämlich, dass T^0 von ϑ nicht abhängt, setzen also auch

$$110)\quad \frac{\partial T^0}{\partial \vartheta} = 0 \text{ für alle Vorgänge,}$$

so dass ist

$$111)\quad \delta T = \frac{\partial U^0}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \sum\frac{\partial U^0}{\partial \xi_i}\delta\xi_i + \sum\frac{\partial T^0}{\partial \xi_i}\delta\xi_i + \sum\frac{\partial T^0}{\partial \xi_i'}\delta\xi_i'.$$

Ferner nennen wir den Theil der Gesammtwärme, welcher einem etwa umkehrbaren Theil des Vorganges angehört, Q^0, den anderen, zum nicht umkehrbaren Theile gehörigen Q'; die entsprechenden R sollen R^0 und R' heissen, so ist also

$$112)\quad \delta Q = \delta Q^0 + \delta Q' = \Sigma R_i^0\delta\xi_i + \Sigma R_i'\delta\xi_i + R^0\delta\vartheta,$$

da nach der zweiten Hypothese unter 102) der nicht umkehrbare Theil der Wärme von der Temperatur nicht abhängen soll.

Nunmehr wird, indem man setzt

$$113)\quad \frac{\partial U^0}{\partial \xi_i} - JR_i^0 = \frac{\partial F'}{\partial \xi_i'},$$

das Hamilton'sche Princip

$$114)\quad \int_{t_0}^{t_1}\Big[\sum\frac{\partial T^0}{\partial \xi_i}\delta\xi_i + \sum\frac{\partial T^0}{\partial \xi_i'}\delta\xi_i' + \sum\frac{\partial F'}{\partial \xi_i}\delta\xi_i - \sum P_i\delta\xi_i + \Big(\frac{\partial U^0}{\partial \vartheta} - JR^0\Big)\delta\vartheta - J\sum R_i'\delta\xi_i\Big]dt = 0.$$

Da die Variation der Temperatur von allen anderen Variationen unabhängig ist, muss schon sein

$$115)\quad \frac{\partial U^0}{\partial \vartheta} = JR^0$$

und dann bleibt

$$116)\quad \int_{t_0}^{t_1}\Big[\sum\Big(\frac{\partial T^0}{\partial \xi_i} + \frac{\partial F'}{\partial \xi_i} - P_i - JR_i'\Big)\delta\xi_i + \sum\frac{\partial T^0}{\partial \xi_i'}\delta\xi_i'\Big]dt = 0.$$

In umkehrbaren Vorgängen sind die $R' = 0$, ferner kommen die Differentialquotienten der Variabeln nicht in Betracht, sobald solche Vorgänge lediglich als solche beobachtet werden, die von Gleichgewicht

zu Gleichgewicht führen (S. 372). Es kommt also überhaupt die ganze Grösse T nicht in Betracht, da der von den Variabeln allein abhängige Theil als in F' mit eingeschlossen angesehen werden kann, U^0 ist dann die ganze innere Energie und gleich U. Somit hätten wir

$$117) \qquad \int_{t_0}^{t_1} \left(\sum - \frac{\partial F'}{\partial \xi_i} + P_i \right) \delta \xi_i = 0$$

und, weil alle Variabeln unabhängig sein sollen,

$$118) \qquad P_i = \frac{\partial F'}{\partial \xi_i}.$$

Setzt man jetzt

$$119) \qquad R^0 = \vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}, \quad R_i^0 = \vartheta \frac{\partial S}{\partial \xi_i},$$

$$\delta Q^0 = \vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta} \delta \vartheta + \vartheta \sum \frac{\partial S}{\partial \xi_i} \delta \xi_i = \vartheta \delta S,$$

wo also S eine neue Function bedeutet, so hat man nach 115), indem U^0 jetzt mit U bezeichnet wird,

$$120) \qquad \frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}$$

und nach 113)

$$121) \qquad \frac{\partial F'}{\partial \xi_i} = \frac{\partial U}{\partial \xi_i} - J \vartheta \frac{\partial S}{\partial \xi_i},$$

somit nach 118)

$$122) \qquad P_i = \frac{\partial U}{\partial \xi_i} - J \vartheta \frac{\partial S}{\partial \xi_i} = \frac{\partial}{\partial \xi_i} (U - J \vartheta S) = \frac{\partial F}{\partial \xi_i}.$$

Die Gleichungen 120) nnd 122) sind die bekannten Grundformeln der Thermodynamik für umkehrbare Vorgänge, in denen S die Entropie, F die freie Energie bedeutet. Man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass in Folge der Gleichsetzung von δQ^0 mit $\vartheta \delta S$ das zweite Princip der Thermodynamik schon eingeführt ist. Also ohne dieses Princip sind die Gleichungen 120) und 122) nicht abgeleitet und auch auf diesem Wege nicht ableitbar. (Vergl. Bd. I, Abschn. 12.)

Die Hauptgleichungen, welche diese Theorie eigentlich ergiebt, sind die 115) und 118), also

$$123) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial U}{\partial \vartheta} = J R^0, \\ P_i = \dfrac{\partial F}{\partial \xi_i} = \dfrac{\partial U}{\partial \xi_i} - J R_i^0. \end{cases}$$

Dass eine Function S existirt, als deren Differentialquotienten nach den betreffenden Variabeln sich die Grössen $\frac{R^0}{\vartheta}$ und $\frac{R_1^0}{\vartheta}$ darstellen lassen, ist rein hypothetisch und bedeutet eben den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre für umkehrbare Vorgänge.

Von nicht umkehrbaren Vorgängen haben wir den der Wärmeleitung schon betrachtet und zur Ermittelung der Abhängigkeit der Energie T von ϑ' benutzt. Den Vorgang der Reibung zu untersuchen, ist nicht mehr nöthig; das ist bereits in der Darlegung der Theorieen von Kirchhoff und Maxwell geschehen (Bd I, 7. Cap., dieser Band, Abschn. 60 und 67). Die Kirchhoff'sche Theorie insbesondere hat ja unmittelbar die Gleichungen der Mechanik und Thermodynamik zur Grundlage. Wir nehmen den Vorgang der Diffusion, bei diesem bewegen sich zwei oder mehr Substanzen in einander. Wir nehmen der Einfachheit halber nur zwei Substanzen an. Für beide zusammen wird gesetzt

$$124) \quad \int_{t_0}^{t_1} (\delta T_1^0 + \delta T_2^0 + \delta U_1^0 + \delta U_2^0 - \Sigma P \delta \xi_i - J \delta Q') = 0.$$

Von der Reibung bei der Diffusion sieht Herr Natanson ab. Die T^0 setzt er an als die lebendigen Kräfte der Bewegung der Theilchen, die U als die Arbeiten bei der Ausdehnung der einzelnen Substanzelemente in Folge der Bewegung, die P als die äusseren, und Druckkräfte, welche auf die Elemente wirken. Sind also dV_1, dV_2 Raumelemente der einen und der anderen Substanz, μ_1, μ_2 die entsprechenden Dichten; p_1, p_2 die Drucke; X_1, Y_1, Z_1; X_2, Y_2, Z_2 die Componenten der äusseren Kräfte; $d\sigma_1$, $d\sigma_2$ Flächenelemente, u_1, v_1, w_1, u_2; v_2, w_2 die Geschwindigkeitscomponenten, so wird hiernach angenommen

$$125) \quad \begin{cases} \delta T_1^0 = \frac{1}{2} \iiint \mu_1 \, dV_1 \, (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2), \\ \delta T_2^0 = \frac{1}{2} \iiint \mu_2 \, dV_2 \, (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2). \end{cases}$$

$$126) \quad \begin{cases} \delta U_1^0 = - \iiint dV_1 p_1 \left(\frac{\partial \delta x_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta y_1}{\partial y_1} + \frac{\partial \delta z_1}{\partial z_1} \right), \\ \delta U_2^0 = - \iiint dV_2 p_2 \left(\frac{\partial \delta x_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta y_2}{\partial y_2} + \frac{\partial \delta z_2}{\partial z_2} \right), \end{cases}$$

$$\begin{aligned} 127) \quad \Sigma P_i \delta \xi_i &= \iiint \mu_1 \, dV_1 \, (X_1 \delta x_1 + Y_1 \delta y_1 + Z_1 \delta z_1) \\ &+ \iiint \mu_2 \, dV_2 \, (X_2 \delta x_2 + Y_2 \delta y_2 + Z_2 \delta z_2) \\ &- \iint p_1 \, d\sigma_1 \, [\cos(n_1, x) \delta x_1 + \cos(n_1, y) \delta y_1 + \cos(n_1, z) \delta z] \\ &- \iint p_2 \, d\sigma_2 \, [\cos(n_2, x) \delta x_2 + \cos(n_2, y) \delta y_2 + \cos(n_2, z) \delta z]. \end{aligned}$$

Wenn die beiden Elemente dV_1, dV_2 sich in einem Moment an einer und derselben Stelle befinden, so gehen sie im nächsten Moment aus einander. Es wird nun angenommen, dass dabei Wärme entsteht oder verbraucht wird, welche von der Geschwindigkeit des Auseinandergehens abhängt. Die als Aequivalent der Energieänderung also auftretende Wärmeänderung wächst dann proportional der lebendigen Kraft, der relativen Bewegung der beiden Substanzen, so dass wir zunächst hätten

$$128) \qquad \delta Q' = + \iiint \mu_1 \mu_2 A \, d V \, [(u_2 - u_1)(\delta x_2 - \delta x_1) + (v_2 - v_1)(\delta y_2 - \delta y_1) + (w_2 - w_1)(\delta z_2 - \delta z_1)].$$

A entspricht dem Diffusionsquotienten, dV kann eines der beiden Raumelemente bedeuten. Man hat nun durch partielle Integration

$$\delta U_1^0 = - \iint p_1 \, d\sigma_1 \, [\cos(n_1, x)\delta x_1 + \cos(n_1, y)\delta y_1 + \cos(n_1, z)\delta z_1] + \iiint d V_1 \left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial p_1}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial p_1}{\partial z_1} \delta z_1 \right),$$

und ähnlich δU_2^0. Die Flächenintegrale heben sich gegen die in den Ausdrücken für $\Sigma P_i \delta \xi_i$ auf. Ferner hat man beispielsweise

$$\frac{1}{2} \iiint \mu_1 \, d V_1 \, \delta u_1^2 = \iiint \mu_1 \, d V_1 \, u_1 \, \delta u_1 = \iiint \mu_1 \, d V_1 \, u_1 \, \frac{d(\delta x_1)}{dt},$$

und

$$\int_{t_0}^{t_1} \left(\iiint \mu_1 \, d V_1 \, u_1 \frac{\partial \delta x_1}{dt} \right) dt = \left(\iiint \mu_1 \, u_1 \, d V_1 \, \delta x_1 \right) - \int_{t_0}^{t_1} \iiint \left(\mu_1 \, d V_1 \, \frac{d u_1}{dt} \, \delta x_1 \right) d t.$$

Das Hamilton'sche Princip gilt aber unter der Festsetzung, dass alle Variationen im Beginn und am Ende des Vorganges Null sind, also fällt rechts das erste Glied fort. So erhalten wir

$$\int_{t_0}^{t_1} \delta T_1^0 \, d t = - \int_{t_0}^{t_1} \iiint \mu_1 \, d V_1 \left(\frac{d u_1}{dt} \delta x_1 + \frac{d v_1}{dt} \delta y_1 + \frac{d w_1}{dt} \delta z_1 \right) d t$$

und ähnlich das Integral von δT_2^0. Alles zusammen wird

$$129)\quad 0 = \int_{t_0}^{t_1} dt \Big\{ \Big[-\mu_1 \frac{du_1}{dt} + \frac{\partial p_1}{\partial x_1} - \mu_1 X_1 - A\mu_1\mu_2(u_2 - u_1) \Big] \delta x_1$$
$$+ \Big[-\mu_1 \frac{dv_1}{dt} + \frac{\partial p_1}{\partial y_1} - \mu_1 Y_1 - A\mu_1\mu_2(v_2 - v_1) \Big] \delta y_1$$
$$+ \Big[-\mu_1 \frac{dw_1}{dt} + \frac{\partial p_1}{\partial z_1} - \mu_1 Z_1 - A\mu_1\mu_2(w_2 - w_1) \Big] \delta z_1$$
$$+ \Big[-\mu_2 \frac{du_2}{dt} + \frac{\partial p_2}{\partial x_2} - \mu_2 X_2 + A\mu_1\mu_2(u_2 - u_1) \Big] \delta x_2$$
$$+ \Big[-\mu_2 \frac{dv_2}{dt} + \frac{\partial p_2}{\partial y_2} - \mu_2 Y_2 + A\mu_1\mu_2(v_2 - v_1) \Big] \delta y_2$$
$$+ \Big[-\mu_2 \frac{dw_2}{dt} + \frac{\partial p_2}{\partial z_2} - \mu_2 Z_2 + A\mu_1\mu_2(w_2 - w_1) \Big] \delta z_2 \Big\},$$

somit, weil die Variationen der $x_1, x_2, \ldots$ unabhängig von einander sind,

$$130)\quad \begin{cases} \mu_1 \dfrac{d\alpha_1}{dt} - \dfrac{\partial p_1}{\partial \xi_1} + \mu_1 \Xi_1 + A\mu_1\mu_2(\alpha_2 - \alpha_1) = 0, \\ \alpha = u, v, w; \quad \xi = x, y, z; \quad \Xi = X, Y, Z \\ \mu_2 \dfrac{d\alpha_2}{dt} - \dfrac{\partial p_2}{\partial \xi_2} + \mu_2 \Xi_2 - A\mu_1\mu_2(\alpha_2 - \alpha_1) = 0. \end{cases}$$

Das sind die uns bekannten Gleichungen der Diffusion. Was die Annahmen anbetrifft, die zu ihnen geführt haben, so ist nur die für $\Sigma P_i \delta \xi_i$ nicht strittig, alle anderen jedoch müssen als problematisch bezeichnet werden. Warum soll die Aenderung der inneren Energie nur den inneren Volumenänderungen gleich sein? Wir müssen also mindestens Aenderungen der Temperatur ausschliessen. Ferner ist es zweifelhaft, ob nicht ausser den Energieen T_1, T_2 mindestens noch eine T_{12} berücksichtigt werden muss, welche von den Producten beider Geschwindigkeiten abhängt. Endlich kann die Festsetzung des Werthes für $\delta Q'$ nur allenfalls als plausibel bezeichnet werden. Der Hauptwerth der Theorie wird deshalb in der Deutung dieser Festsetzung liegen. Zur Stütze derselben macht Herr Natanson noch folgende allgemeine Bemerkung. Wir setzen

$$\delta Q' = \frac{dQ'}{dt}\,\delta t,$$

und haben, wenn

$$131)\qquad \frac{dQ'}{dt} = -2\Delta$$

gemacht wird,

$$132)\qquad \delta Q' = -2\Delta\,\delta t.$$

Δ nennt er mit Lord Rayleigh die Dissipationsfunction. Beträgt diese Function für die Masseneinheit Δ', so gilt für die Masse M

$$133) \qquad \Delta = \iiint \mu \, dV \Delta'.$$

Irreversible Vorgänge sind nun wesentlich natürliche Vorgänge. Wie am Beispiel der Wärmeleitung und der Diffusion klar wird, zielen sie auf Ausgleichung vorhandener Ungleichheiten und führen zuletzt zu stabilem Gleichgewicht. Es verzehrt sich also auch die den Vorgängen äquivalente Wärmeaufnahme oder -ausgabe. Die Geschwindigkeit, mit der dieses geschieht, hängt von der Aenderung der Dissipationsfunction, also von $\frac{d\Delta}{dt}$, ab. Für diese Aenderung nimmt der genannte Forscher drei Momente an, die den von Maxwell (Bd. I, S. 277 ff.) in seiner Gastheorie allgemein für Aenderung in Gasen festgesetzten nachgebildet sind, nämlich Aenderung, welche die unmittelbare Berührung mit der Aussenwelt hervorbringt, Aenderung durch äussere Fernkräfte, Aenderung durch innere Vorgänge. Wir haben dann ganz so wie in der Maxwell'schen Gastheorie, indem wir alles auf Mittelwerthe durch den ganzen Körper beziehen, und u, v, w die Componenten der Massenbewegung, ξ, η, ζ die der Molekularbewegung nennen (Bd. I, S. 278, Gleichung I_1)

$$134) \qquad \mu \frac{d\overline{\Delta'}}{dt} = -\left(\frac{\partial(\mu\overline{\xi\Delta'})}{\partial x} + \frac{\partial(\mu\overline{\eta\Delta'})}{\partial y} + \frac{\partial(\mu\overline{\zeta\Delta'})}{\partial z}\right) + \mu\left(X\frac{\partial\overline{\Delta'}}{\partial u} + Y\frac{\partial\overline{\Delta'}}{\partial v} + Z\frac{\partial\overline{\Delta'}}{\partial w}\right) + \mu\frac{D\overline{\Delta'}}{Dt},$$

also

$$135) \qquad \mu\frac{d\Delta}{dt} = -\iiint\left(\frac{\partial\mu\overline{\xi\Delta'}}{\partial x} + \frac{\partial\mu\overline{\eta\Delta'}}{\partial v} + \frac{\partial\mu\overline{\zeta\Delta'}}{\partial z}\right)dV + \iiint\mu\left(X\frac{\partial\overline{\Delta'}}{\partial u} + Y\frac{\partial\overline{\Delta'}}{\partial v} + Z\frac{\partial\overline{\Delta'}}{\partial w}\right)dV + \iiint\mu\frac{D\overline{\Delta'}}{Dt}\,dV.$$

Wie in der Maxwell'schen Gastheorie bereitet das dritte Glied die eigentlichen Schwierigkeiten. Es wird über dasselbe eine Hypothese gemacht, mit der die von mir im ersten Bande, Seite 291 dieses Werkes, im Wesen übereinstimmt. Nämlich es wird gesetzt

$$136) \qquad \frac{D\overline{\Delta'}}{Dt} = -\frac{2\overline{\Delta'}}{\tau}.$$

Dass eine solche Hypothese selbst in der Theorie der Gase nicht immer ausreicht und nicht immer ausreichen kann, ist ebenda, Seite 292, bemerkt (vergl. Gleichungen 91). Die Grösse τ ist die „Relaxationsdauer". Demnach ginge die innere Veränderung des Wärmevorganges proportional diesem Wärmevorgange selbst vor sich und umgekehrt proportional einer von der Beschaffenheit der Körper abhängigen Periode.

Wenden wir uns wieder zum Fall der Diffusion. Hier verzehrt sich offenbar der Vorgang, wenn die Geschwindigkeiten ausgeglichen sind. Daher setzt man

$$137)\quad \Delta = \frac{1}{2}\iiint A\,\mu_1\,\mu_2\,dV[(u_2-u_1)^2+(v_2-v_1)^2+(w_2-w_1)^2]$$

(wie schon früher bemerkt).

Wir haben nun nach der Maxwell'schen Theorie der Diffusion (S. 345, Gleichungen 14) im ersten Bande)

$$138)\quad \begin{cases} \frac{Du_1}{Dt} = \mathfrak{b}\,\mu_2\,(u_2-u_1), & \frac{Du_2}{Dt} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,(u_1-u_2), \\ \frac{Dv_1}{Dt} = \mathfrak{b}\,\mu_2\,(v_2-v_1), & \frac{Dv_2}{Dt} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,(v_1-v_2), \\ \frac{Dw_1}{Dt} = \mathfrak{b}\,\mu_2\,(w_2-w_1), & \frac{Dw_2}{Dt} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,(w_1-w_2), \end{cases}$$

also

$$139)\quad \begin{cases} \frac{D(u_2-u_1)}{Dt} = -\mathfrak{b}\,(u_2-u_1)\,(\mu_1+\mu_2), \\ \frac{D(v_2-v_1)}{Dt} = -\mathfrak{b}\,(v_2-v_1)\,(\mu_1+\mu_2), \\ \frac{D(w_2-w_1)}{Dt} = -\mathfrak{b}\,(w_2-w_1)\,(\mu_1+\mu_2), \end{cases}$$

und es geht die Gleichung für Δ über in

$$140)\quad \Delta = -\frac{1}{2}\iiint \frac{\mu_1\,\mu_2}{(\mu_1+\mu_2)}\,\frac{A}{\mathfrak{b}}\,dV\left[(u_2-u_1)\,\frac{D(u_2-u_1)}{Dt} + (v_2-v_1)\,\frac{D(v_2-v_1)}{Dt} + (w_2-w_1)\,\frac{D(w_2-w_1)}{Dt}\right],$$

somit muss sein

$$141)\quad \frac{1}{(\mu_1+\mu_2)\,\mathfrak{b}} = \tau,$$

damit $-\frac{2\,\Delta}{\tau} = \frac{D\Delta}{Dt}$ wird.

Dass Δ so genommen werden muss, wie es genommen ist, wird in folgender Weise erhärtet. Da durch die inneren Vorgänge die

lebendige Kraft der ganzen Bewegung nicht beeinflusst wird, haben wir

$$142)\quad \frac{1}{2}\frac{D}{Dt}\left\{\iiint dV\left[\mu_1(u_1^2+v_1^2+w_1^2)+\mu_2(u_2^2+v_2^2+w_2^2)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\mu_1(\overline{\xi_1^2}+\overline{\eta_1^2}+\overline{\zeta_1^2})+\mu_2(\overline{\xi_2^2}+\overline{\eta_2^2}+\overline{\zeta_2^2})\right]\right\}=0.$$

Darf man nun die Aenderungen D wie gewöhnliche Differentiale behandeln, so ist $Du_1^2 = 2u_1 Du_1$, somit nach den Gleichungen 138)

$$\frac{1}{2}\frac{D}{Dt}\left\{\iiint dV\left[\mu_1(u_1^2+v_1^2+w_1^2)+\mu_2(u_2^2+v_2^2+w_2^2)\right]\right\}$$
$$=\iiint \mathfrak{b}\,\mu_1\mu_2\left[(u_2-u_1)^2+(v_2-v_1)^2+(w_2-w_1)^2\right]dV.$$

Also auch

$$\frac{1}{2}\frac{D}{Dt}\left\{\iiint dV\left[\mu_1(\overline{\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2})+\mu_2(\overline{\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2})\right]\right\}$$
$$=\iiint \mathfrak{b}\,\mu_1\mu_2\left[(u_2-u_1)^2+(v_2-v_1)^2+(w_2-w_1)^2\right]dV.$$

Früheren Annahmen aus der kinetischen Theorie der Körper zufolge ist aber das dreifache Integral in der ersten Zeile dem Wärmeinhalt der beiden in einander diffundirenden Substanzen proportional, das dreifache Integral in der zweiten Zeile ist proportional Δ, somit dient diese Function in der That, die Aenderungen dieses Wärmeinhaltes bei Diffusionsvorgängen zu ermitteln.

Diese Theorie ist sehr elegant und sehr allgemein, denn sie umfasst nicht bloss die Statik, sondern auch die Dynamik der Wärmevorgänge. Aber ihre Anwendung ist ebenso voll unsicherer Voraussetzungen, wie die der anderen Theorieen. Das kann auch gar nicht anders sein, da uns der Mechanismus der Vorgänge in der Natur noch gänzlich verhüllt ist. Zu Erfolgen gelangen wir einstweilen nur, wo ein Einblick in diesen Mechanismus entbehrt werden kann, wie bei den umkehrbaren Vorgängen, wo zwei Hypothesen genügen, uns der Nothwendigkeit dieses Einblickes zu entheben. Bei den nicht umkehrbaren scheint es für jeden Vorgang noch besonderer Hypothesen zu bedürfen. Nach meinem Dafürhalten wird der Weg über dem Hamilton'schen Princip, besser über dem der kleinsten Wirkung, wohl der gangbarste sein, solche Hypothesen einzuführen und in die Eigenart der nicht umkehrbaren Vorgänge einzudringen. Es mangelt übrigens auch an einem ausreichenden experimentellen Studium dieser Vorgänge. Scheint es doch sogar zweifelhaft, ob nicht die Diffusion ein umkehrbarer Vorgang ist.

72. Thermodynamische Kinetik.

Die thermodynamische Kinetik als Lehre von den Vorgängen bei Veränderungen der Körper zerfällt in zwei Theile. Der erste betrifft die Veränderungen selbst, und hat seine Erledigung in den früheren Abschnitten schon gefunden, denn im Wesentlichen handelt es sich um nichts anderes und kann es sich um nichts anderes handeln, als um die Bedingungen für das Gleichgewicht, das heisst für bestimmte Zustände, in denen sich die Producte der Veränderungen erhalten können. Der zweite Theil beschäftigt sich mit dem Gange der Veränderungen, und mit diesem Theile haben wir es nun zu thun. Hier tritt als neue Grösse die Zeit ein, wodurch wir die Geschwindigkeit der Veränderungen ermitteln.

Von vornherein ist klar, dass die Thermodynamik allein nicht ausreichen kann, die Gesetze, welche diese Geschwindigkeit regeln, zu begründen, denn die Geschwindigkeit muss, ausser von den Wärmevorgängen, von der Natur der Körper, welche bei den Veränderungen betheiligt sind, abhängen, ferner von den Kräften, welche die verschiedenen Körper in ihren Berührungsstellen auf einander ausüben, sodann von den äusseren auf sie einwirkenden Kräften u. s. f.

Für manche thermodynamische Vorgänge hat sich ein Ausdruck finden lassen, der die Kenntniss aller vorbezeichneten Umstände und Einzelheiten entbehrlich macht. Der Ausdruck gipfelt in der Einführung gewisser Grössen und Hypothesen, die physikalisch vorzustellen meist recht schwer ist. Dahin gehört der Vorgang der Wärmebewegung selbst und der Wärmeabgabe bezw. Wärmeaufnahme. Jener führt zum Begriff der „Leitungsfähigkeit" der Substanzen, und es ist schon bei Gasen nicht leicht, den Mechanismus dieser Leitungsfähigkeit aufzufassen. Sie nimmt denn auch eine besondere Ansicht von der Wärme zu Hülfe, indem sie dieses Agens — in der alten Theorie — wie eine schwerelose alles durchdringende Flüssigkeit betrachtet, deren Bewegung, soweit jene Leitungsfähigkeit in Frage kommt, nur von der Substanz abhängig ist, oder — in der neuen Theorie — als die lebendige Kraft der Molekularschwingungen der Substanzen ansieht, worin der Zusammenhang mit den Substanzen gleichwohl nur ein loser ist. Aus beiden Ansichten ergiebt sich dann eine Gleichung, die Fourier'sche, welche die Geschwindigkeit der Wärmebewegung, gemessen durch die Geschwindigkeit der Temperaturänderung, in jedem genau definirten Falle zu berechnen gestattet. Aehnlich verhält es sich mit der Bewegung der Wärme nach aussen und innen; Newton's sogenanntes Abkühlungsgesetz erlaubt es, jeder näheren Vorstellung von diesem Vorgange sich zu entschlagen. In dieser Weise wird aber meist in den Naturwissenschaften gearbeitet. Ueber die Bewegung der Wärme ist schon bei mehreren Gelegenheiten

gehandelt (Bd. I, S. 257, Bd. II, S. 73 und 276). Nun weitere Fragen auf dem Gebiete physikalischer und chemischer Vorgänge. Wie rasch z. B. gefrieren Körper? Es liegt eine grosse Zahl von Untersuchungen hierüber vor. Thut man eine Flüssigkeit in ein Rohr und stellt dieses in ein Bad, in dem die Flüssigkeit sich unterkühlt, so beginnt sie zu gefrieren; im Allgemeinen schreitet das Gefrieren nach oben fort. Die Geschwindigkeit, mit der dieses geschieht, fand Gernez[1]) proportional der Unterkühlung, also, da der schon erstarrte Theil an der Berührungsfläche die normale Gefriertemperatur hat, proportional der Temperaturdifferenz zwischen dem noch flüssigen Theile und dem schon starren Theile an der Grenzfläche zwischen beiden. Nennen wir die normale Gefriertemperatur ϑ_0, die Temperatur der Flüssigkeit an der Grenzfläche ϑ, so wäre also nach Gernez

$$1) \qquad \frac{d\vartheta}{dt} = C\,(\vartheta_0 - \vartheta),$$

ein Gesetz ähnlich dem Abkühlungsgesetze Newton's.

Später fand sich aus Untersuchungen J. Friedländer's[2]), Tammann's[2]) und Anderer, dass die Geschwindigkeit unterhalb einer gewissen Unterkühlung überhaupt constant ist, und erst von dieser Grenze ab nahezu proportional der Unterkühlung wächst. Das erstere ist noch dahin zu berichtigen, dass diese Constanz höchstens so lange bestehen bliebe, als die beim Gefrieren frei werdende latente Wärme ausreicht, die Temperatur der Flüssigkeit zur normalen Gefriertemperatur zu heben. Ist das nicht mehr der Fall, so muss die Geschwindigkeit abnehmen und zuletzt Null werden. Indessen ist über die Grenze der Unterkühlungsmöglichkeit überhaupt das Seite 190 Gesagte zu beachten. Es bestände hiernach die Geschwindigkeitscurve des Gefrierens aus drei Theilen, einem aufsteigenden Theil vom Beginn der Unterkühlung bis zu einem bestimmten Betrage der Unterkühlung, einem horizontal verlaufenden, von diesem Betrage der Unterkühlung bis zu einem noch grösseren Betrage, bei dem die frei werdende latente Wärme eben noch ausreicht, Erwärmung der Flüssigkeit zur normalen Gefriertemperatur zu veranlassen, und einem abfallenden für noch grössere Unterkühlungen. Im Durchschnitt betrug der erste Grenzwerth der Unterkühlung für mehrere Substanzen etwa 15 bis 20° C. Folgende Zusammenstellung soll für die beiden ersten Theile der Curve den Gang der Geschwindigkeit beim Gefrieren von Benzophenon und Azobenzol darstellen:

---

[1]) Compt. rend., Bd. 95, S. 1278.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 23, S. 326 ff.; Bd. 24, S. 152 ff.

Benzophenon		Azobenzol	
Unterkühlung °C.	Erstarrungsgeschwindigkeit $\frac{mm}{sec}$	Unterkühlung °C.	Erstarrungsgeschwindigkeit $\frac{mm}{sec}$
3,7	1,2	6,0	187
8,4	12,3	10,8	330
13,4	34,7	16,3	525
17,8	50,0	20,5	542
22,7	55,5	25,5	580
28,0	54,9	30,3	600
32,6	55,0	6,2	183
37,2	54,3	11,0	323
47,1	55,0	16,7	525
18,2	50,7	20,6	560
22,7	55,4	25,5	525
28,7	55,4	29,9	560
31,7	54,5		
37,7	53,7		
48,2	53,7		

In beiden Fällen beginnt die Constanz bei etwa 20°. Zugleich ist die Maximalgeschwindigkeit erheblich, bei Azobenzol sogar sehr gross. Das uns schon bekannte Salol zeigte dagegen eine sehr geringe Erstarrungsgeschwindigkeit, die im Höchstbetrage nur etwa 4,0 gab. Aehnlich Guajacol. Ueberhaupt beträgt die maximale Erstarrungsgeschwindigkeit bei

Phosphor	6000	$\frac{mm}{sec}$
Azobenzol	570	„
Hydrozimmtsäure	280	„
Diphenylamin	112	„
Benzophenon	55	„
Guajacol	6	„
Salol	4	„
Betol	1	„

Die Tabelle zeigt, wie ausserordentlich verschieden die Erstarrungsgeschwindigkeit für verschiedene Substanzen ist. Bogojawlensky [1]) hat noch eine sehr grosse Zahl anderer Stoffe untersucht. Das Ergebniss stimmt im Wesentlichen mit dem eben angegebenen. Ausserdem zeigte sich, wie nicht anders zu erwarten, dass Beimengungen sehr grossen Einfluss auf die Erstarrungsgeschwindigkeit hatten, indem sie sie meist herabsetzten. Der Einfluss nahm ab mit wachsender

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 27, S. 585 ff.

Unterkühlung, was dadurch erklärt wird, dass bei starker Unterkühlung die Erstarung so rasch vor sich geht, dass die Beimengungen sich von dem Hauptstoff nicht mehr trennen können, so dass thatsächlich Gemenge erstarren. Bei geringerer Unterkühlung ist Zeit für die Scheidung der Beimengungen vorhanden. Weil diese Scheidung mit wachsender Unterkühlung abnehmen muss, scheint es, als ob das anfängliche Anwachsen der Geschwindigkeit diesem Umstande zuzuschreiben sei, so dass bei ganz reinen Substanzen die Erstarrungsgeschwindigkeit sofort den Höchstbetrag erreichen und überhaupt nicht von dem Grade der Unterkühlung abhängen würde. Dementsprechend fand auch Herr Bogojawlensky, dass die Unterkühlungstemperatur für die Maximalgeschwindigkeit um so tiefer lag, je mehr Beimengungen die betreffende Substanz enthielt, was allgemein naturgemäss nur bis zu einem Grenzbetrage der Beimengungen gelten kann.

Herr Tammann hat die Frage, warum die Erstarrungsgeschwindigkeit anfangs mit wachsender Unterkühlung wächst, einer besonderen Untersuchung unterzogen [1]).

Er nimmt an, dass die Ursache nicht allein in den Beimengungen und der Lagerung der erstarrten Theile zu suchen sei, sondern vornehmlich in der Langsamkeit der Wärmeableitung an der Grenze zwischen dem erstarrten Theile und dem noch flüssigen. Trifft das zu, „so müsste die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt und derjenigen Temperatur, bei der die Erstarrungstemperatur unabhängig von der Temperatur wird, proportional sein der Schmelzwärme pro Volumeneinheit, dem Werth der maximalen Erstarrungsgeschwindigkeit und umgekehrt proportional dem Wärmeleitungsvermögen". Dieses lässt sich nicht prüfen, wohl aber eine andere Folgerung jener Annahme, nämlich, dass die Erstarrungsgeschwindigkeit im betrachteten Gebiete anwachsen muss, wenn für rasche Wärmeabfuhr von dem erstarrten Theile nach dem flüssigen gesorgt wird. Herr Tammann hat dieses dadurch zu bewirken gesucht, dass er die Flüssigkeit zwischen einem Glasrohr und einem Metallrohr erstarren liess. Das Metallrohr bewirkte die stärkere Wärmeabfuhr. Die Vergleichung mit der Erstarrungsgeschwindigkeit in einem Glasrohr allein ergab in der That, dass durch Einführung des Metallrohrs eine Vergrösserung der Geschwindigkeiten erzielt war. Hieraus schliesst der Genannte, dass man einen noch grösseren Einfluss erlangen würde, wenn es möglich wäre — was nicht der Fall ist —, die innere Wärmeabfuhr zu steigern.

Zu anderen Ergebnissen ist Herr Meyer Wildermann [2]) gekommen, sofern ich seine Auseinandersetzungen richtig deute. Wasser, in einem U-förmigen Rohre enthalten, wurde in ein Bad gethan, dessen Temperatur, ϑ_B, tiefer war als die normale Gefriertemperatur ϑ_0

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 29, S. 51 ff.
[2]) Daselbst, Bd. 30, S. 341 u. a. a. O.

der Flüssigkeit. Die Unterkühlung beträgt $\vartheta_B - \vartheta_0$. Ist ϑ' die Temperatur, welche die Flüssigkeit unmittelbar im Gefrieren aufweist, so war $\vartheta_B - \vartheta'$ bis zu 40 und mehr Procent verschieden von der Unterkühlungstemperatur $\vartheta_B - \vartheta_0$. Diese Grösse hängt natürlich ab von der Temperatur des Bades, der der Flüssigkeit, von der Weite des U-Rohres, der Leitungsfähigkeit zwischen den verschiedenen Substanzen u. s. f. Sie hat also nur specielle Bedeutung. Gleichwohl soll sie schon die Geschwindigkeit des Gefrierens unter den besonderen Umständen messen [1]). Zur Darstellung dieser Geschwindigkeit wurde zuerst die schon angegebene Formel benutzt

$$\frac{d\vartheta}{dt} = C\,(\vartheta_0 - \vartheta),$$

worin ϑ die Temperatur der Flüssigkeit an der Berührungsstelle mit dem gebildeten Eise ist. Später musste die Formel abgeändert werden, indem gesetzt wurde

$$2) \qquad \frac{d\vartheta}{dt} = C'(\vartheta_0 - \vartheta)\,(\vartheta_B - \vartheta + K).$$

Die Geschwindigkeit hängt also ab vom Abstande $\vartheta_0 - \vartheta$ vom Gefrierpunkte und von der Unterkühlung, K ist eine Constante. Diese Formel hat sich auch für das Ausfallen von Eis und festen Stoffen aus Lösungen bewährt. So schwanken die Zahlen für C' in einem Versuche über die Ausscheidung von Eis aus einer Lösung von KNH_3 zwischen 7,10 und 9,41. Ferner die entsprechenden Zahlen in einem Versuche über die Ausscheidung von KNO_3 aus einer übersättigten Lösung dieses Stoffes zwischen 8,83 und 10,07. In beiden Fällen waren die Schwankungen immerhin nicht unbedeutend.

Die Integration der Gleichung ergiebt

$$3) \qquad C't = \frac{1}{\vartheta_B - \vartheta_0 + K}\, log\, \frac{\vartheta_B - \vartheta + K}{\vartheta_0 - \vartheta} + Const.$$

Die Flüssigkeit habe zu Beginn des Versuches die Temperatur des Bades, sei also bis zur Temperatur ϑ_B unterkühlt, so ist die Integrationsconstante gleich $-\frac{1}{\vartheta_B - \vartheta_0 + K}\, log\, \frac{K}{\vartheta_0 - \vartheta_B}$, also überhaupt

$$C't = \frac{1}{\vartheta_B - \vartheta_0 + K}\, log\, \frac{\vartheta_0 - \vartheta_B}{K}\, \frac{\vartheta_B - \vartheta + K}{\vartheta_0 - \vartheta}.$$

Diese Gleichung zeigt, warum die Grösse K hat eingeführt werden müssen. Ohne diese Grösse nämlich wäre der Ausdruck für t zur Zeit $t = 0$ unbestimmt. Daraus folgt aber selbstverständlich noch nicht,

[1]) Hiernach scheint es, als ob die Grösse ϑ' anders ermittelt ist, als in den vorher dargelegten Untersuchungen.

dass diese Constante nothwendig vorhanden sein muss. Herr Wildermann selbst hebt hervor, dass diese Unbestimmtheit auch dahin gedeutet werden kann, dass eben zur Zeit $t = 0$ noch keine feste Substanz ausgefallen ist, während die Formel sich eigentlich auf den Zustand zu beziehen hat mit Flüssigkeit und fester Substanz, da sie ja das Anwachsen dieser beschreiben soll.

Die Formel lehrt, wie rasch die Temperatur der Flüssigkeit von ihrem tiefsten Werth ϑ_B anwächst, während Eis bezw. ein anderer fester Stoff ausfällt. Das Ansteigen der Temperatur ist eine Folge des Gefrierens, indem dabei latente Schmelzwärme frei wird. Wenn es sich um eine einheitliche Substanz handelt, wie gefrierendes Wasser, sollte ϑ zuletzt gleich ϑ_0 werden. Die Formel lehrt aber, dass das erst nach unendlich langer Zeit eintritt. Für den Ausdruck eines physikalischen Gesetzes kann ich sie nicht halten. Sie zu verbessern, liegt nahe, man hätte zu setzen

$$4) \qquad \frac{d\vartheta}{dt} = C''(\vartheta_0 - \vartheta + K')\,(\vartheta_B - \vartheta + K).$$

Alsdann wäre

$$5) \qquad C''t = \frac{1}{\vartheta_B - \vartheta_0 + K - K'} \log \frac{\vartheta_0 - \vartheta_B}{K - K'} \frac{\vartheta_B - \vartheta + K}{\vartheta_0 - \vartheta + K'}$$

und die Zeit, wofür $\vartheta = \vartheta_0$ ist, würde endlich. Setzt man

$$\vartheta_0 + K' = \vartheta_0', \qquad \vartheta_B + K = \vartheta_B',$$

so folgt

$$6) \qquad \frac{d\vartheta}{dt} = C''(\vartheta_0' - \vartheta)\,(\vartheta_B' - \vartheta),$$

und das würde besagen, dass man als Grenztemperaturen nicht die Temperatur der Unterkühlung und die des normalen Schmelzens zu wählen hätte, sondern andere Temperaturen. Nach Herrn Wildermann gilt dieses also mindestens von der Temperatur der Unterkühlung. Im übrigen ist die Gleichung als Näherungsformel ganz plausibel.

Aehnlich behandelt der Genannte die Geschwindigkeit des Schmelzens. Da diese offenbar auch von der Oberfläche abhängen muss, in welcher Flüssigkeit und feste Substanz sich berühren, setzt er sie

$$7) \qquad \frac{d\vartheta}{dt} = c(\vartheta_0 - \vartheta)\,(\Sigma + k),$$

woselbst Σ die Oberfläche bedeutet. Die Einführung der Grösse k heisst wieder, dass die Schmelzgeschwindigkeit so geschieht, als ob die Berührungsfläche grösser wäre, als sie thatsächlich ist. Vielleicht ist auch diese Formel abzuändern in

$$8) \qquad \frac{d\vartheta}{dt} = c'(\vartheta_0 - \vartheta + k')\,(\Sigma + k),$$

da sie sonst für $\vartheta = \vartheta_0$ ergiebt $t = \infty$. Die Grösse ϑ bedeutet hier die Temperatur des Eises an der Grenze gegen die Flüssigkeit.

Die Constanten dürften ganz und gar von den äusseren Umständen abhängen.

Wildermann schreibt seinen Formeln eine weitreichendere Bedeutung zu, anscheinend auch für Verdampfung, Sublimation, Lösung und so fort. Das steht dahin, denn sie ist lediglich aus ganz speciellen Versuchen abgeleitet. Andere Forscher sind ja darum auch zu anderen Ergebnissen gelangt.

Als weiteres Beispiel nehme ich die von den Herren Noyes und Whitney[1]) untersuchte Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper; sie bildet ein Gegenstück zu dem Beispiel der Ausfallgeschwindigkeit. Die Genannten haben gefunden, dass diese Geschwindigkeit unter allen Umständen mit wachsender Auflösung abnimmt. Sie muss selbstverständlich Null werden, wenn die Lösung gesättigt ist. Demgemäss setzten sie

$$9) \qquad \frac{dx}{dt} = -A(C - x),$$

woselbst C die Concentration der gesättigten Lösung, x die zur Zeit t beobachtete Concentration ist. Geprüft haben sie die Formel durch Bestimmung der Concentration zu verschiedenen Zeiten und Berechnung der Constante A, da A in jedem Falle bestimmt ist durch

$$A = \frac{1}{t} log \frac{C}{C - x}.$$

In der That haben sie A, wenn Benzoësäure oder Bleichlorid gelöst wurde, immer nahezu constant gefunden, wiewohl die Zeiten t bis zum Sechsfachen eines Ausgangsbetrages und die Concentrationen x bis zum Vierfachen eines solchen anstiegen.

Die Formel von Noyes und Whitney entspricht der Diffusionsgleichung, und als Diffusionsvorgang haben auch die Genannten die Auflösung aufgefasst. Demnach steht zu erwarten, dass die Grösse A proportional sein wird der Oberfläche des sich auflösenden Körpers an der Berührungsstelle mit der Lösung. Diese Folgerung haben die Herren Bruner und Jolloczko[2]) geprüft. Bedeutet F den Inhalt dieses Flächenstückes, so sollte also sein $A = A'F$, wo A' nunmehr eine Constante ist. Das und die Formel selbst fanden sie bestätigt.

So einfach auf den ersten Blick die gegebenen Beispiele zu sein scheinen, so complicirt sind gleichwohl die Umstände, welche die Vorgänge begleiten, denn diese hängen von einer Menge Aeusserlichkeiten ab. Am klarsten wird dieses, wenn wir den früher behandelten Vor-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 23, S. 689 ff.
[2]) Ebend., Bd. 35, S. 283 ff.

gang der Verdampfung nach Stefan's Theorie (S. 187 ff.) betrachten, und doch sieht dieser einfach genug aus. Ich gehe aber über zur Ableitung, besser Angabe, eines allgemeinen Gesetzes, welches die Geschwindigkeit molekularer Umlagerungen betrifft, also die Geschwindigkeit von Reactionen, von Umsetzungen von Phasen in einander. Die letzt behandelte Auflösungsformel steht schon damit in Verbindung, und eigentlich gehören hierher auch die Aenderungen des Aggregatzustandes, da diese vielfach mit Molekular-Dissociationen und -Associationen verbunden sind.

Es seien k homogene Phasen vorhanden, die sich in k' andere ebenfalls homogene Phasen durch irgend welche Reactionen chemischer oder physikalischer Natur umsetzen. Die Molekulargewichte der k Phasen bezeichne ich mit $m_1, m_2, \ldots, m_k$, die Molekelzahlen, die in einem gegebenen Moment an der Reaction betheiligt sind, mit $N_1, N_2, \ldots, N_k$. Die entsprechenden Grössen für die Phasen nach der Reaction sollen $m_1', m_2', \ldots, m_{k'}'$ bezw. $N_1', N_2', \ldots, N_{k'}'$ genannt werden. Dann muss offenbar zu jeder Zeit sein

$$10) \quad d(N_1 m_1 + N_2 m_2 + \cdots + N_k m_k) = d(N_1' m_1' + N_2' m_2' + \cdots + N_{k'}' m_{k'}').$$

Wenn die Reaction so vor sich geht, dass immer nur die nämlichen Phasen an ihr betheiligt sind und immer nur die nämlichen Phasen entstehen, so sind die m constant und die N variabel. Nothwendig ist das aber selbstverständlich nicht, es können bisher passiv verbliebene Phasen in Thätigkeit treten, andere, die activ waren, in Passivität versinken; es können neue Phasen entstehen und entstandene Phasen schwinden oder unverändert bleiben und so fort. Daraus folgt, dass die vorstehende Gleichung nur Bedeutung für den jeweiligen Moment hat, dass allgemein aus ihr nichts weiter zu schliessen ist, als was sie selbst besagt, nämlich dass durch keine Veränderung die Masse vermehrt oder verringert werden kann. Demgemäss hätten wir

$$11) \quad dM = dM'.$$

Die entstandenen Phasen sind an Masse soviel wie die geschwundenen, was selbstverständlich ist. Setzen wir

$$12) \quad \frac{dM}{dt} = v, \qquad \frac{dM'}{dt} = v',$$

so heissen v, v' die Reactionsgeschwindigkeiten der sich in einander oder einseitig umsetzenden Phasen, und es ist für den bestimmten Vorgang der Umwandlung von M in M'

$$v = v'.$$

Wenn die Umwandlung eine umkehrbare ist, so dass M' sich in M verwandelt, so braucht darum die Geschwindigkeit nicht die nämliche zu sein. Heissen wir nunmehr die Geschwindigkeiten

13) $$\frac{\Delta M'}{\Delta t} = v_1', \qquad \frac{\Delta M}{\Delta t} = v_1,$$

so ist abermals

14) $$v_1' = v_1,$$

also auch

15) $$v - v_1 = v' - v_1'.$$

Jedenfalls haben wir die Geschwindigkeit nur zu ermitteln für die sich umsetzenden Phasen oder für die Umsetzungsproducte. Und allgemein ist diese Geschwindigkeit Function des jeweiligen chemischen und physikalischen Zustandes.

Statt der Molekelzahlen führen wir die Concentrationen ein, also die Zahl Molekeln in der Volumeneinheit. Diese bezeichnen wir mit $c_1, c_2, \ldots, c_k$ bezw. $c_1', c_2', \ldots, c_{k'}'$.

Ist nunmehr eine bestimmte Phase von der Concentration c_α bei einer Umsetzung in eine neue Molekel nur mit einer Molekel betheiligt, so wird sie um so eher sich daran betheiligen, je grösser ihre Concentration ist. Man nimmt an, dass die Betheiligung proportional der Concentration wächst, in demselben Maasse muss die Geschwindigkeit der Reaction wachsen, denn mit jeder Molekel bethätigt sie sich an der Bildung einer neuen Molekel, die neuen Molekeln müssen also an Zahl um so rascher anwachsen, je mehr erforderliche Molekeln der betreffenden Art vorhanden sind. Betheiligt sich nun eine Phase mit je ν_α Molekeln an der Bildung der neuen Molekeln, so wird sie noch rascher erschöpft, das heisst die Reaction geht rascher vor sich, und die Geschwindigkeit muss proportional $c_\alpha^{\nu_\alpha}$ sein. Wenn eine Phase sich nicht bloss an der Bildung einer Molekelart betheiligt, sondern an der mehrerer, so haben wir sie in Einzelphasen so zu zerlegen, dass jeder Theil nur bei der Bildung einer Molekelart thätig ist. Dadurch wird also nichts geändert.

Nunmehr können wir folgenden Satz aussprechen: Setzen sich eine Reihe Phasen mit den chemischen Formeln $A_1, A_2, \ldots, A_k$ und den Concentrationen $c_1, c_2, \ldots, c_k$ zu neuen Phasen mit den chemischen Formeln $A_1', A_2', \ldots, A_{k'}'$ und den Concentrationen $c_1', c_2', \ldots, c_{k'}'$ nach der Formel um

16) $$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_k A_k = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + \nu_{k'}' A_{k'}',$$

so ist die Umsetzungsgeschwindigkeit der ursprünglichen Phasen in diesem Sinne, ich bezeichne sie jetzt mit v_l,

17) $$v_l = K_l c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_k^{\nu_k}$$

und die Bildungsgeschwindigkeit der neuen Phase ebenso gross. Kann die Reaction auch im umgekehrten Sinne (von rechts nach links) vor

sich gehen, so hätten wir nunmehr als Umsetzungsgeschwindigkeit in die ursprünglichen Phasen

$$18) \qquad v_r = K_r c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \dots c_{k'}'^{\nu_{k'}'}.$$

Da nun, was in jedem Falle eintreten kann, auch wirklich eintritt, so gehen Bildungen der neuen Phasen aus den ursprünglichen immer zusammen mit Rückbildungen der neuen Phasen in die ursprünglichen vor sich. Daher ist die resultirende Geschwindigkeit für die thatsächlich verbleibenden neuen Phasen

$$19) \qquad v_l - v_r = K_l c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_k^{\nu_k} - K_r c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \dots c_{k'}'^{\nu_{k'}'}.$$

Reactionen bezeichnen wir nach van't Hoff's Vorgang durch Pfeile, die von den ursprünglichen Phasen zu den entstehenden gerichtet sind. Umkehrbare Reactionen sind also allgemein dargestellt durch

$$20) \qquad \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_k A_k \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots + \nu_{k'}' A_{k'}'.$$

Für solche Reactionen gilt also die obige berühmte Gleichung.

Wenn gerade so viel neue Phasen gebildet werden, als neue Phasen sich rückbilden, findet scheinbar gar keine Reaction statt, herrscht statisches oder dynamisches Gleichgewicht. Alsdann haben wir

$$21) \qquad K_l c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_k^{\nu_k} = K_r c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \dots c_{k'}'^{\nu_{k'}'}.$$

Das ist also eine Gleichgewichtsbedingung.

Für den Fall der Reactionen zwischen gasförmigen Phasen kennen wir sie bereits (Bd. I, S. 233, Gleichung 21_8). An der angegebenen Stelle ward sie aus thermodynamischen Betrachtungen in Verbindung mit bestimmten Annahmen über die Form der thermodynamischen Functionen abgeleitet. Es war daselbst auch schon hervorgehoben, dass sie allgemein für chemische Umsetzungen gilt. Hier folgt also der Nachweis. Dieser Nachweis nun ist ohne Bezugnahme auf thermodynamische Verhältnisse und die in Betracht kommenden Functionen geliefert. Er ist aber, wie sich gar nicht verkennen lässt, in keiner Weise streng oder auch nur genügend. In der That giebt es einen solchen strengen Nachweis für die allgemeine Richtigkeit der Gleichung nicht. Man könnte höchstens so schliessen: Da die Gleichung für ideale Gase sicher richtig ist und da Umsetzungen auch so vor sich gehen können und vor sich gehen, dass aus festen und flüssigen Stoffen Gase und umgekehrt aus Gasen flüssige und feste Stoffe entstehen können, muss die gleiche Function, welche die Geschwindigkeit der Umsetzungen von Gasen feststellt, auch die der Umsetzungen von festen Stoffen und Flüssigkeiten regeln. Und so hat man auch geschlossen. Aber sobald man über die Gase hinausgeht, bietet schon die Interpretation der Gleichungen erhebliche Schwierigkeiten.

Vor Allem haben wir bei der Anwendung der Formeln die Concentrationen als variabel zu betrachten, denn indem die Phasen sich umwandeln, müssen die Concentrationen der ursprünglichen Stoffe abnehmen, die der entstehenden zunehmen. Indessen können nach der Ableitung die Concentrationen sich nur auf die Theile der Stoffe beziehen, welche bei den Reactionen mitwirken. Theile, die nicht mitwirken, kommen nicht in Betracht. Manche Stoffe wirken nun schon allein in Folge ihrer Gegenwart, katalytisch, sie nehmen aber an den Umsetzungen nicht Theil. Für sie könnte man die Concentration als constant ansehen. Aber wie ist dann die Umsetzungszahl ν zu bemessen, da anscheinend eine solche gar nicht vorhanden ist? Haben wir ferner feste Stoffe, so nehmen diese naturgemäss im Allgemeinen an Umsetzungen nur an der Oberfläche Theil, und zwar nicht im festen Zustande, sondern mit ihren Dämpfen, oder falls mit den Umsetzungen Verflüssigungen vor sich gehen, mit ihren Flüssigkeiten, sei es, dass sie als solche flüssig werden, oder dass sie sich in Flüssigkeiten lösen. Es giebt freilich Fälle, wo Umsetzungen die Masse der festen Stoffe selbst angreifen, wie bei der Umwandlung verschiedener Modificationen in einander, bei der Elektrolyse gewisser Substanzen u. s. f. Von diesen Fällen abgesehen, kommen also feste Substanzen für die Berechnung der Concentrationen nur insoweit in Frage, als Dämpfe von ihnen oder Flüssigkeiten vorhanden sind. Hier ändern sich nun die Concentrationen nicht allein in Folge der Umsetzungen, sondern auch weil immer neue Dämpfe und Flüssigkeiten aus den festen Stoffen entstehen können. Ja, so lange noch ein hinlänglicher Rest von solchen Stoffen vorhanden ist, können die Concentrationen, auf die es ankommt, ganz constant bleiben, indem immer so viele Molekeln aus den Stoffen sich durch Verdampfung bezw. durch Auflösung entwickeln, als durch Umsetzung verloren gehen. Die Aenderung beginnt, sobald von den festen Stoffen nicht mehr genügend vorhanden ist, wofür der Zeitpunkt von der Menge dieser Stoffe abhängt. Genau das nämliche gilt für die festen Stoffe, welche etwa als Producte der Umsetzungen entstehen; als feste Stoffe selbst kommen sie für die Concentrationsberechnungen nicht in Frage, sondern nur in den Theilen, die von ihnen verdunsten oder die sich lösen.

Auch Flüssigkeiten kommen für die Gleichgewichtsformel nicht immer in der ganzen Molekelzahl in Rechnung. Nehmen sie nicht mit ihrer ganzen Masse an den Umsetzungen Theil, etwa weil sie sich nicht mit anderen Stoffen mischen, oder andere Stoffe nicht lösen bezw. absorbiren, oder den Strom nicht leiten (keine Elektrolyte sind), so bezieht sich alles nur auf den Theil, der von ihnen verdunstet.

Also allgemein umfasst die Formel stets die Umsetzungen in und zwischen Gasen, weil diese sich stets durchmischen. Von Flüssigkeiten kommen nur die in Betracht, die in ihrer ganzen Masse Umsetzungen erfahren können (wie z. B. Gemische, Lösungen, Elektrolyte) oder so-

weit sie verdampfen. Von festen Körpern ebenso wie von Flüssigkeiten solche, die in ihrer ganzen Masse sich umwandeln, oder soweit sie in Flüssigkeiten (durch Verflüssigung bezw. Auflösung), die ihrerseits durch ihre ganze Masse sich umzuwandeln vermögen, übergehen, oder soweit sie verdunsten. Und die Concentrationen der Flüssigkeiten und der festen Stoffe können sich in ganz anderer Weise ändern als diejenigen der Gase. Sie können eine Zeit lang constant sein, sie können zunehmen, während die der Gase abnehmen, können abnehmen, wenn jene zunehmen, können sogar längere Zeit Null sein. Im letzteren Falle und im Falle der Constanz fallen sie aus den Formeln heraus.

Auch hinsichtlich der Umsetzungsfactoren ν liegen die Verhältnisse nicht so einfach, wie es den Anschein hat. Dass man bei katalytischen Stoffen zunächst zweifeln muss, wie man sie überhaupt anzusetzen hat, ist schon erwähnt. Es kann jedoch auch vorkommen, dass ein Stoff die Umsetzungszahl, mit der er sich betheiligt, plötzlich oder allmählich ändert, schon deshalb, weil die Umsetzungen nicht bloss von den Stoffen abhängen, welche sich umsetzen, sondern auch von den Producten, in die sich die Stoffe umsetzen. Werden diese Producte nicht jedesmal entfernt, so wirken sie auf die ersten Stoffe ihrerseits ein und können so die Umsetzungen beeinflussen und unter Umständen nach ganz anderer Richtung wenden, wofür die Umsetzungszahlen andere Werthe bekommen. Und da diese Zahlen ganze Zahlen sind, geschehen die Wendungen plötzlich, nicht etwa gesetzmässig im Laufe der Reactionen allmählich wachsend. Wir haben dafür schon Beispiele im Abschnitt der untersuchten Gleichgewichte kennen gelernt. Sind auch Stoffe nicht in äquivalenten Mengen vorhanden, so können gleichfalls plötzlich Wendungen in den Reactionen eintreten, wenn nämlich der eine oder andere solcher Stoffe aufgezehrt ist. Also allgemein kann man auch die Umsetzungszahlen ν, ν' nicht als constant ansehen, und Gesetze für ihre etwaige Veränderung vermag man in den wenigsten Fällen aufzustellen.

So sind zwar die Formeln anscheinend sehr einfach, ihre Anwendung aber ist Zweifeln und selten zu überwindenden Schwierigkeiten unterworfen.

Es kann vorkommen, dass ein System von Phasen mehrere Arten von Reactionen zulässt, alsdann bestehen die Gleichungen für jede der Reactionsarten. Es können ferner zwischen den Reactionsproducten noch Reactionen stattfinden, es können weiter die Reactionsproducte mit den ursprünglichen Phasen neue Reactionen eingehen. So haben wir neben den regelmässigen Reactionen noch Reactionen mit Nebenwirkungen (Nebenreactionen), Reactionen mit Folgewirkungen (Folgereactionen), Reactionen mit Gegenwirkungen (Gegenreactionen) u. s. f. Die Namen stammen meist von Ostwald her. Die Geschwindigkeit giebt immer die Zunahme des Umsetzungsproductes in der Zeiteinheit. Wenn wir das ganze

Umsetzungsproduct wie einen Körper betrachten, können wir von seinem Molekulargewicht und seiner Concentration ganz so wie bei einem wirklich einheitlichen Körper sprechen. Die Geschwindigkeit ist alsdann die Zunahme der Concentration des Umsetzungsproducts und zugleich die Abnahme der Concentration des reagirenden Products in der Zeiteinheit.

Ich ändere nun die Bezeichnungen. Die Molekelarten A_1, A_2, ... brauchen bei der Reaction nicht vollständig zu verschwinden, sie können erhalten bleiben und nur in anderer Concentration und anderer Verbindungszahl auftreten. Daneben können sich aus ihnen ganz neue Molekelarten bilden. Sind mehrere Reactionen möglich, so stellen wir sie hiernach dar durch

$$22)\quad \begin{cases} \nu_{11}A_1 + \nu_{12}A_2 + \cdots + \nu_{1k_1}A_{k_1} \longrightarrow \nu'_{11}A_1 + \nu'_{12}A_2 + \cdots + \nu'_{1k'_1}A_{k'_1}, \\ \nu_{21}A_1 + \nu_{22}A_2 + \cdots + \nu_{2k_2}A_{k_2} \longrightarrow \nu'_{21}A_1 + \nu'_{22}A_2 + \cdots + \nu'_{2k'_2}A_{k'_2}, \\ \nu_{31}A_1 + \nu_{32}A_2 + \cdots + \nu_{3k_3}A_{k_3} \longrightarrow \nu'_{31}A_1 + \nu'_{32}A_2 + \cdots + \nu'_{3k'_3}A_{k'_3}, \\ \text{u. s. f.} \end{cases}$$

Alle Molekelarten, die rechts und links in der Reactionsbeziehung stehen, fassen wir als ein System auf. Doch nennen wir die links stehenden Molekelarten die sich umsetzenden, die rechts stehenden die umgesetzten.

Von den ν, ν' können beliebige Null sein, ist beispielsweise $\nu'_{11} = 0$, so bedeutet dieses, dass bei der Umsetzung die Molekelart A_1 überhaupt nicht wieder erscheint, indem sie entweder ganz oder zerlegt in andere Molekelarten eintritt u. s. f. Die Concentrationen der sich umsetzenden Phasen seien entsprechend den ν bezeichnet, nur dass statt ν der Buchstabe c benutzt wird. Sind die ursprünglichen Concentrationen der reagirenden Molekelarten C_{11}, C_{12} u. s. f. und benennt man deren Abnahme in Folge der Reactionen bis zur Zeit t mit x_{11}, x_{12} u. s. f., so hat man auch

$$23)\quad \begin{cases} c_{11} = C_{11} - x_{11}, \quad c_{12} = C_{12} - x_{12}, \ldots, \quad c_{1k_1} = C_{1k_1} - x_{1k_1}, \\ c_{21} = C_{21} - x_{21}, \quad c_{22} = C_{22} - x_{22}, \ldots, \quad c_{2k_2} = C_{2k_2} - x_{2k_2}, \\ c_{31} = C_{31} - x_{31}, \quad c_{32} = C_{32} - x_{32}, \ldots, \quad c_{3k_3} = C_{3k_3} - x_{3k_3}, \\ \text{u. s. f.} \end{cases}$$

Die Concentrationen der ganzen Reactionsproducte nenne ich x', x'', x''' und so fort, so sind also die Reactionsgeschwindigkeiten

$$24)\quad \begin{cases} \dfrac{dx'}{dt} = K'(C_{11} - x_{11})^{\nu_{11}}(C_{12} - x_{12})^{\nu_{12}} \dots (C_{1k_1} - x_{1k_1})^{\nu_{1k_1}}, \\ \dfrac{dx''}{dt} = K''(C_{21} - x_{21})^{\nu_{21}}(C_{22} - x_{22})^{\nu_{22}} \dots (C_{2k_2} - x_{2k_2})^{\nu_{2k_2}}, \\ \dfrac{dx'''}{dt} = K'''(C_{31} - x_{31})^{\nu_{31}}(C_{32} - x_{32})^{\nu_{32}} \dots (C_{3k_3} - x_{3k_3})^{\nu_{3k_3}}, \\ \text{u. s. f.} \end{cases}$$

Sind in allen Reactionen die ursprünglichen Phasen immer in der nämlichen Concentration vertreten, so dass ist

$$25)\quad \begin{cases} x_{11} = x_{21} = x_{31} = \dots = x_1, \; C_{11} = C_{21} = C_{31} = \dots = C_1, \\ x_{12} = x_{22} = x_{32} = \dots = x_2, \; C_{12} = C_{22} = C_{32} = \dots = C_2, \\ x_{13} = x_{23} = x_{33} = \dots = x_3, \; C_{13} = C_{23} = C_{33} = \dots = C_3, \\ \text{u. s. f.,} \end{cases}$$

so wird einfacher, indem dann auch $k_1 = k_2 = k_3 \dots$ sein muss,

$$26_1)\quad \begin{cases} \dfrac{dx'}{dt} = K'(C_1 - x_1)^{\nu_{11}}(C_2 - x_2)^{\nu_{12}} \dots (C_k - x_k)^{\nu_{1k}}, \\ \dfrac{dx''}{dt} = K''(C_1 - x_1)^{\nu_{21}}(C_2 - x_2)^{\nu_{22}} \dots (C_k - x_k)^{\nu_{2k}}, \\ \dfrac{dx'''}{dt} = K'''(C_1 - x_1)^{\nu_{31}}(C_2 - x_2)^{\nu_{32}} \dots (C_k - x_k)^{\nu_{3k}}, \\ \text{u. s. f.} \end{cases}$$

Zwischen den Concentrationen der ursprünglichen Phasen und der Reactionsproducte müssen bestimmte Beziehungen bestehen. Die Concentrationen x_1, x_2, x_3, ... bedeuten nämlich die Mengen der Umsetzungsproducte in der Raumeinheit. Zu diesen Mengen sind z. B. in der ersten Reaction von der Molekelart A_1 Molekeln verbraucht $\nu_{11} x'$, während $\nu'_{11} x'$ Molekeln verblieben (oder auch neugebildet) sind. Die Concentrationsabnahme der Molekelart A_1 in Folge der ersten Reaction ist hiernach $\nu_{11} x' - \nu'_{11} x'$. Aehnlich für die Betheiligungen der zweiten Reactionen $\nu_{21} x'' - \nu'_{21} x''$ u. s. f. Hiernach muss sein allgemein

$$27_1)\quad \begin{cases} x_1 = (\nu_{11} - \nu'_{11}) x' + (\nu_{21} - \nu'_{21}) x'' + (\nu_{31} - \nu'_{31}) x''' + \dots \\ x_2 = (\nu_{12} - \nu'_{12}) x' + (\nu_{22} - \nu'_{22}) x'' + (\nu_{32} - \nu'_{32}) x''' + \dots \\ x_3 = (\nu_{13} - \nu'_{13}) x' + (\nu_{23} - \nu'_{23}) x'' + (\nu_{33} - \nu'_{33}) x''' + \dots \\ \text{u. s. f.} \end{cases}$$

In dieser Form sind die Gleichungen von Herrn R. Wegscheider gegeben [1]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 30, S. 593 ff.; Bd. 35, S. 513 ff.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass das Gleichungssystem 27_1) weiter reicht als dasjenige 26) und nicht etwa mit dem letzten x, dem x_k, abschliesst, falls der ν' mehr vorhanden sind als der ν. Wir haben vielmehr das System 27_1) noch so fortzusetzen

$$27_2)\quad \begin{cases} x_k = (\nu_{1k} - \nu'_{1k})x' + (\nu_{2k} - \nu'_{2k})x'' + (\nu_{3k} - \nu'_{3k})x''' + \cdots \\ \xi_{k+1} = -\nu'_{1k+1}x' - \nu'_{2k+1}x'' - \nu'_{3k+1}x''' \cdots \\ \xi_{k+2} = -\nu'_{1k+2}x' - \nu'_{2k+2}x'' - \nu'_{2k+2}x''' \cdots \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad \vdots \\ \xi_{k'} = -\nu_{1k'}x' - \nu'_{2k'}x'' - \nu'_{3k'}x''' - \cdots \end{cases}$$

$\xi_{k+1}, \xi_{k+2}, \ldots, \xi_{k'}$ bestimmen die zur Zeit t schon vorhandenen Concentrationen der in den Reactionen neu entstandenen Molekelarten (für welche also gleiche sich umsetzende Molekelarten nicht gegeben waren), während die $C_1 - x_1$, $C_2 - x_2, \ldots, C_k - x_k$ die Concentrationen bedeuten der zur Zeit t noch nicht verbrauchten (sich umsetzenden) Molekelarten. Mit Hülfe des Systems 27_1) von Gleichungen geht noch das System 26) der Differentialgleichungen über in

$$28)\quad \begin{cases} \frac{dx'}{dt} = K'[C_1 - (\nu_{11} - \nu'_{11})x' - (\nu_{21} - \nu'_{21})x'' - (\nu_{31} - \nu'_{31})x''' \ldots]^{\nu_{11}} \\ \qquad\qquad [C_2 - (\nu_{12} - \nu'_{12})x' - (\nu_{22} - \nu'_{22})x'' - (\nu_{32} - \nu'_{32})x''' - \cdots]^{\nu_{12}} \cdots \\ \frac{dx''}{dt} = K''[C_1 - (\nu_{11} - \nu'_{11})x' - (\nu_{21} - \nu'_{21})x'' - (\nu_{31} - \nu'_{31})x''' \ldots]^{\nu_{21}} \\ \qquad\qquad [C_2 - (\nu_{12} - \nu'_{21})x' - (\nu_{22} - \nu'_{22})x'' - (\nu_{32} - \nu'_{32})x''' - \cdots]^{\nu_{22}} \cdots \\ \frac{dx'''}{dt} = K'''[C_1 - (\nu_{11} - \nu'_{11})x' - (\nu_{21} - \nu'_{21})x'' - (\nu_{31} - \nu'_{31})x'''' \cdots]^{\nu_{31}} \\ \qquad\qquad [C_2 - (\nu_{12} - \nu'_{12})x' - (\nu_{22} - \nu'_{22})x''' - (\nu_{32} - \nu'_{32})x''' - \cdots]^{\nu_{32}} \cdots \\ \qquad\qquad \text{u. s. f.,} \end{cases}$$

woraus erhellt, dass es sich in diesem Falle um ein System simultaner Differentialgleichungen für die x', x'', x''' u. s. f. handelt. Zwischen den ν und ν' müssen übrigens diejenigen Beziehungen bestehen, welche die Stöchiometrie ergiebt. Aber wie früher bemerkt, können diese Grössen auch variabel sein oder während des Verlaufes einer Reaction variabel werden.

Die Gleichungen umfassen Reactionen mit allen Wirkungen. So finden Nebenwirkungen mit Bezug auf gewisse Molekelarten statt, wenn diese Molekelarten zugleich in mehreren Reactionsgleichungen auf denselben Seiten auftreten, auf den anderen Seiten aber alle entsprechenden Molekelarten fehlen. Folgewirkungen und Gegenwirkungen, wenn Molekelarten auf beiden Seiten zweier Reactionsgleichungen sich finden. Also wären zum Beispiel Reactionen mit Nebenwirkungen

$$A_1 \longrightarrow A_2, \quad A_1 \longrightarrow A_3,$$

Reactionen mit Folgewirkungen

$$A_1 + A_4 \longrightarrow A_2 + A_5, \quad A_2 + A_4 \longrightarrow A_3 + A_5.$$

Katalytische Wirkungen können auftreten, wenn in einer Reaction eine Molekelart beiderseits in gleicher Molekelzahl oder auch in ungleicher vertreten ist. Es ist also nicht ohne Weiteres zulässig, in Reactionsgleichungen Glieder gegen einander algebraisch wegzuheben. Herr Wegscheider führt als Beispiel die Zuckerinversion an. Die gewöhnliche Reactionsgleichung lautet

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Ueben die Wasserstoffionen katalytische Wirkung, so muss die vollständige Gleichung lauten

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + H\cdot \longrightarrow 2\,C_6H_{12}O_6 + H.$$

Es ist hier

$\nu_{11} = 1$, $\nu_{12} = 1$, $\nu_{13} = 1$, $\nu_{14} = 0$; $\nu'_{11} = 0$, $\nu'_{12} = 0$, $\nu'_{13} = 1$, $\nu'_{14} = 2$,

also

$$x_1 = x, \quad x_2 = x', \quad x_3 = 0$$

und somit

$$\frac{dx'}{dt} = K'(C_1 - x')(C_2 - x')\,C_3.$$

Dagegen wäre unter Fortlassung der katalytisch wirkenden Wasserstoffionen

$$\nu_{13} = \nu'_{13} = 0$$

und C_3 würde überhaupt fehlen. Demnach ist $\frac{dx'}{dt}$ in diesem Falle nicht so gross wie im anderen. Nennt man übrigens die Geschwindigkeit unter Gegenwart katalytischer Wirkung $\frac{dy'}{dt}$ und ohne solche $\frac{dx'}{dt}$, so wäre im obigen Falle, da dann auch die Constanten K' verschieden sein können, wenn diese mit K'_1, K'_2 bezeichnet werden,

$$29) \qquad \frac{d(x' + y')}{dt} = (K'_1 + C_3 K'_2)(C_1 - x')(C_2 - x'),$$

als wenn zwei Reactionen mit Nebenwirkung stattfänden:

$$A_1 + A_2 \longrightarrow 2\,A_4,$$
$$A_1 + A_2 + A_3 \longrightarrow 2\,A_4 + A_3,$$

denn diese geben

$$\frac{dx'}{dt} = K'(C_1 - x_1)(C_2 - x_2),$$
$$\frac{dx''}{dt} = K''(C_1 - x_1)(C_2 - x_2)\,C_3$$

und beide zusammen die Form der obigen Gleichung. Das kann be-

liebig verallgemeinert werden. Immerhin ist die Wirkung katalytischer Substanzen sehr dunkel. Es ist schon bemerkt, dass für sie die „Concentration" eigentlich keine bestimmte Bedeutung hat, und es ist wohl auch sicher, dass vieles von der äusseren Gestalt abhängt, die in den obigen Gleichungen keinen Ausdruck findet. Approximativ werden die Formeln stimmen und sind übrigens in einigen Fällen als zutreffend nachgewiesen.

Das Gleichungssystem unter 27_1) ist ein in Bezug auf die $x', x'', x''', \ldots$ lineares. Hat man mindestens so viele ursprüngliche Phasen, als Reactionen stattfinden und denkt sich nun das Gleichungssystem nach den Grössen x', x'', x''', ... aufgelöst, so darf die Nennerdeterminante, nämlich

$$30_1) \qquad \Delta = \begin{vmatrix} \nu_{11} - \nu'_{11} & \nu_{21} - \nu'_{21} & \nu_{31} - \nu'_{31} \ldots \\ \nu_{12} - \nu'_{12} & \nu_{22} - \nu'_{22} & \nu_{32} - \nu'_{32} \ldots \\ \nu_{13} - \nu'_{13} & \nu_{23} - \nu'_{23} & \nu_{33} - \nu'_{33} \ldots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

nicht Null sein. Verlaufen nun die Reactionen alle so, dass zu irgend einer Zeit t_1 so viele ursprüngliche Phasen wieder hergestellt werden, als x', x'', x''', ... vorhanden sind, so werden bei ihrer Beendigung diese $x_1, x_2, x_3 \ldots$ Null sein. Soll aber dann das Gleichungssystem 27_1) bestimmte Werthe für die x', x'', x''', ... ergeben, so muss gerade jene Determinante verschwinden. Nimmt man nun noch ferner an, dass alle stöchiometrischen Verhältnisse während der Reactionen gewahrt bleiben, so ist eben die Determinante immer Null, also das Gleichungssystem 27_1) allgemein nicht auflösbar. Daraus folgt, dass solche Reactionen nicht ohne Nebenbedingungen stattfinden können, wodurch mindestens eine der Gleichungen 27_1) zur Zeit $t = t_1$ oder zu jeder Zeit identisch erfüllt wird.

In allen anderen Fällen, in denen entweder ursprüngliche Phasen gar nicht oder nur theilweise erhalten bleiben, oder in denen die Zahl der möglichen Reactionen grösser oder kleiner ist, als die Zahl der ursprünglichen Phasen, oder endlich, in denen die stöchiometrischen Verhältnisse nicht unabhängig vom Verlaufe der Reactionen sind, bedarf es solcher besonderen Nebenbedingungen für den Zusammenhang der Reactionen mit einander nicht. Die Gleichungen 27_1) dienen dann eben lediglich zur Ermittelung der Grössen $x_1, x_2, x_3, \ldots$, denen sie immer an Zahl gleich kommen, aus den Grössen x', x'', x''', ... Ob der letzteren mehr oder weniger vorhanden ist, als der ersteren, kommt dabei nicht in Betracht.

Ferner ist die obige Determinante bis auf das Zeichen gleich dem Product der beiden Determinanten

$$30_2) \quad D = \begin{vmatrix} \nu_{11} & \nu_{21} & \nu_{31} \cdots \\ \nu_{12} & \nu_{22} & \nu_{32} \cdots \\ \nu_{13} & \nu_{23} & \nu_{33} \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \end{vmatrix}, \quad D' = \begin{vmatrix} \nu'_{11} & \nu'_{21} & \nu'_{31} \cdots \\ \nu'_{12} & \nu'_{22} & \nu'_{32} \cdots \\ \nu'_{13} & \nu'_{23} & \nu'_{33} \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \end{vmatrix}$$

Die Determinante Δ kann Null sein, wenn eine dieser Determinanten Null ist oder beide es sind. Nun ergiebt das Gleichungssystem 26_1) nach einer Logarithmirung

$$26_2) \begin{cases} log\,\dfrac{dx'}{dt} - log\,K' = \nu_{11}\,log(C_1 - x_1) + \nu_{12}\,log(C_2 - x_2) \\ \qquad\qquad + \nu_{13}\,log(C_3 - x_3) + \cdots \\ log\,\dfrac{dx''}{dt} - log\,K'' = \nu_{21}\,log(C_1 - x_1) + \nu_{22}\,log(C_2 - x_2) \\ \qquad\qquad + \nu_{23}\,log(C_3 - x_3) + \cdots \\ log\,\dfrac{dx'''}{dt} - log\,K''' = \nu_{31}\,log(C_1 - x_1) + \nu_{32}\,log(C_3 - x_3) \\ \qquad\qquad + \nu_{33}\,log(C_3 - x_3) + \cdots \\ \quad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \end{cases}$$

Unter den gleichen Verhältnissen, wie sie bisher vorausgesetzt sind, darf also die Determinante D nicht Null sein, so lange alle Geschwindigkeiten von den entsprechenden K', K'', K''' verschieden sind, weil anderenfalls aus obigem System unbestimmte Werthe der $log\,(C_1 - x_1)$, $log\,(C_2 - x_2)$, $log\,(C_3 - x_3)$, ... sich ergeben würden. Sind aber die Geschwindigkeiten auch nur in einem Moment den K', K'', K''', ... bezüglich gleich, so muss gerade D gleich Null sein. Also müssen die Geschwindigkeiten dann überhaupt immer constant und den K', K'', K''', ... gleich sein. Wir kommen so mit den Geschwindigkeiten der Reactionen in dieselben Schwierigkeiten, wie vorhin mit den Concentrationsänderungen der reagirenden Molekelarten. Dagegen kann, falls die Reactionen nicht umkehrbar sind, D' Null sein, ohne diese Schwierigkeiten zu bewirken. Sind sie umkehrbar, so stehen D und D' gleichberechtigt da, und üben den nämlichen Einfluss.

Die x', x'', x''', ... sind vollständig bestimmt durch die Differentialgleichungen unter 26) und die Bedingung, dass sie sämmtlich Null sind für $t = 0$. Findet vollständige Aufzehrung mindestens einer der Phasen statt, welche an den Reactionen activ betheiligt ist (für welche also die entsprechenden ν nicht Null sind), so enden auch die Geschwindigkeiten der ganzen entsprechenden Reactionen mit Null. Diese Schlussfolgerung verblüfft ein wenig, denn es sind ja Reactionen ohne weiteres verstellbar und angebbar, bei denen eine Molekelgruppe nicht in allen Theilen der Reaction mitwirkt, sondern nur in einzelnen. Für diese mag die Geschwindigkeit mit Null ausgehen, warum

für die anderen auch? Oder man muss die Theorie auf Reactionen beschränken, in denen jede Molekelgruppe in allen entstehenden Molekelgruppen betheiligt ist, und hat dann, wenn das bei einer Reaction nicht zutrifft, diese entsprechend zu zerlegen. Aber ob letzteres immer möglich sein wird, scheint mir zweifelhaft, wenigstens nicht ohne Nebenbedingungen, da, wie man leicht sieht, die Zerlegung nicht immer eindeutig sein kann. Eine Reaction, bei der beispielsweise zwei Molekelgruppen so zusammen wirken, dass eine Gruppe bei allen Theilen $R_1 + R_2$, die zweite bei allen $R_2 + R_3$ betheiligt ist, könnte in zwei Reactionen zerlegt werden, in $R_1 + R_2$ und R_3, oder in R_1 und $R_2 + R_3$, oder auch in drei Reactionen R_1, R_2, R_3.

Zur Zeit $t = 0$ sind die Geschwindigkeiten

$$31) \quad \begin{cases} \left(\frac{dx'}{dt}\right)_{t=0} = K' C_1^{\nu_{11}} C_2^{\nu_{12}} \dots C_k^{\nu_{1k}}, \\ \left(\frac{dx''}{dt}\right)_{t=0} = K'' C_1^{\nu_{21}} C_2^{\nu_{22}} \dots C_k^{\nu_{2k}}, \\ \left(\frac{dx'''}{dt}\right)_{t=0} = K''' C_1^{\nu_{31}} C_2^{\nu_{32}} \dots C_k^{\nu_{3k}}, \end{cases}$$

u. s. f.

Hieraus folgt, dass mit Null eine Reaction nicht beginnen kann, wenn sie überhaupt stattfinden soll. Sie kann nur mit Null enden. Das ist sehr plausibel, aber z. B. zu Vorgängen in der Mechanik im Gegensatz, da Bewegungen auch mit unendlich kleinen Geschwindigkeiten anfangen können. Werden die Phasen nicht aufgezehrt, so schliessen Reactionen auch nicht mit vergehender Geschwindigkeit, sie halten plötzlich inne. Wir haben dann, wenn die letzten Concentrationen zur Zeit $t = t_1$ gleich sind, C_1', C_2', ..., C_k' sind

$$32) \quad \begin{cases} \left(\frac{dx'}{dt}\right)_{t=t_1} = K' C_1'^{\nu_{11}} C_2'^{\nu_{12}} \dots C_k'^{\nu_{1k}}, \\ \left(\frac{dx''}{dt}\right)_{t=t_1} = K'' C_1'^{\nu_{21}} C_2'^{\nu_{22}} \dots C_k'^{\nu_{2k}}, \\ \left(\frac{dx'''}{dt}\right)_{t=t_1} = K''' C_1'^{\nu_{31}} C_2'^{\nu_{32}} \dots C_k'^{\nu_{3k}}, \end{cases}$$

u. s. f.

Endlich schliessen wir noch aus den Gleichungen 26) in Verbindung mit der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung unter 21), dass, wenn zwei Reactionen mit gleicher Geschwindigkeit geschehen sollen, sie selbst sich gegenseitig jederzeit das Gleichgewicht halten müssen. Sonst sind ihre Geschwindigkeiten immer verschieden und können höchstens proportional laufen.

Wenn man das System der Differentialgleichungen unter 26) differenzirt, so erhält man

33)
$$\left\{\begin{aligned}
&\frac{1}{\frac{dx'}{dt}}\,\frac{d^2x'}{dt^2} = \nu_{11}f_1 + \nu_{12}f_2 + \nu_{13}f_3 + \cdots \\
&\qquad = -\frac{\nu_{11}\frac{dx_1}{dt}}{C_1-x_1} - \frac{\nu_{12}\frac{dx_2}{dt}}{C_2-x_2} - \frac{\nu_{13}\frac{dx_{13}}{dt}}{C_3-x_3} - \cdots \\
&\frac{1}{\frac{dx''}{dt}}\,\frac{d^2x''}{dt^2} = \nu_{21}f_1 + \nu_{22}f_2 + \nu_{23}f_3 + \cdots \\
&\qquad = -\frac{\nu_{21}\frac{dx_1}{dt}}{C_1-x_1} - \frac{\nu_{22}\frac{dx_2}{dt}}{C_2-x_2} - \frac{\nu_{23}\frac{dx_3}{dt}}{C_3-x_3} - \cdots \\
&\frac{1}{\frac{dx'''}{dt}}\,\frac{d^2x'''}{dt^2} = \nu_{31}f_1 + \nu_{32}f_2 + \nu_{33}f_3 + \cdots \\
&\qquad = -\frac{\nu_{31}\frac{dx_1}{dt}}{C_1-x_1} - \frac{\nu_{32}\frac{dx_2}{dt}}{C_2-x_2} - \frac{\nu_{33}\frac{dx_3}{dt}}{C_3-x_3} - \cdots
\end{aligned}\right.$$

u. s. f.

Die f sind

34)
$$\left\{\begin{aligned}
f_1 &= \frac{a_1\frac{dx'}{dt} + a_2\frac{dx''}{dt} + a_3\frac{dx'''}{dt} + \cdots}{a_0 + a_1x' + a_2x'' + a_3x''' + \cdots}, \\
f_2 &= \frac{b_1\frac{dx'}{dt} + b_2\frac{dx''}{dt} + b_3\frac{dx'''}{dt} + \cdots}{b_0 + b_1x' + b_2x'' + b_3x''' + \cdots}, \\
f_3 &= \frac{c_1\frac{dx'}{dt} + c_2\frac{dx''}{dt} + c_3\frac{dx'''}{dt} + \cdots}{c_0 + c_1x' + c_2x'' + c_3x''' + \cdots},
\end{aligned}\right.$$

u. s. f.

und die a, b, c u. s. f. lineare Functionen der C und ν, die ohne weiteres anzugeben sind. Aus den obigen Gleichungen folgt, dass, wenn die Reactionen mit gleichmässiger Geschwindigkeit geschehen sollen, in Fällen, in denen ebenso viele Reactionen vorhanden sind, als Molekelgruppen, die Determinante der stöchiometrischen Zahlen der Molekelgruppen Null sein muss. Aendern sich diese Zahlen, so kann das wenigstens eine Zeit lang stattfinden. Aber selbstverständlich können auch sonst Reactionen einige Zeit hindurch gleichmässig sich abspielen.

Wir nehmen erst den Fall einer Molekelgruppe, die verschiedene Umwandlungen durchmachen kann, also etwa eine Substanz, die sich nach verschiedenen Richtungen dissociirt. Wir haben dann nach 33),

da nur x_1 von Null verschieden sein soll und dem entsprechend auch alle ν mit grösserem zweiten Index, als 1, Null sind

$$\frac{1}{\nu_{11}}\frac{d}{dt}\left(log\frac{dx'}{dt}\right)=\frac{1}{\nu_{21}}\frac{d}{dt}\left(log\frac{dx''}{dt}\right)$$
$$=\frac{1}{\nu_{31}}\frac{d}{dt}\left(log\frac{dx'''}{dt}\right)=\cdots=Const.=\lambda,$$

woselbst λ für alle Reactionen denselben Werth hat.

Hieraus folgt unter Beachtung der Bedingung, dass die $x', x'', x'''\ldots$ zur Zeit $t = 0$ alle Null sind,

$$x' = \frac{K_1}{\lambda\nu_{11}}(e^{\lambda\nu_{11}t}-1),$$
$$x'' = \frac{K_2}{\lambda\nu_{21}}(e^{\lambda\nu_{21}t}-1),$$
$$x''' = \frac{K_3}{\lambda\nu_{31}}(e^{\lambda\nu_{31}t}-1).$$

Die Grösse x_1 ist in jedem Augenblick bestimmt durch die Gleichung

$$\lambda x_1 = K_1\frac{\nu_{11}-\nu'_{11}}{\nu_{11}}(e^{\lambda\nu_{11}t}-1)+K_2\frac{\nu_{21}-\nu'_{21}}{\nu_{21}}(e^{\lambda\nu_{21}t}-1)$$
$$+K_3\frac{\nu_{31}-\nu'_{31}}{\nu_{31}}(e^{\lambda\nu_{31}t}-1)+\cdots$$

Ist die den Reactionen unterworfene Substanz zur Zeit t_1 bis zur Concentration C'_1 verzehrt, so giebt die Gleichung

$$\lambda(C_1-C'_1)=K_1\frac{\nu_{11}-\nu'_{11}}{\nu_{11}}(e^{\lambda\nu_{11}t_1}-1)+K_2\frac{\nu_{21}-\nu'_{21}}{\nu_{21}}(e^{\lambda\nu_{21}t_1}-1)$$
$$+K_3\frac{\nu_{31}-\nu'_{31}}{\nu_{31}}(e^{\lambda\nu_{31}t_1}-1)+\cdots$$

ein Mittel zur Bestimmung von λ, welches freilich versagt, wenn die Reactionen unendlich lange Zeit dauern und die sich zersetzende Substanz ganz aufzehren. Man kann dann λ aus dem Werthe, welchen zu irgend einer Zeit eines der x oder eine der Geschwindigkeiten hat, ermitteln.

Ferner ist für die Geschwindigkeiten selbst

$$\frac{dx'}{dt}=K_1e^{\lambda\nu_{11}t},\quad \frac{dx''}{dt}=K_2e^{\lambda\nu_{21}t},\quad \frac{dx'''}{dt}=K_3e^{\lambda\nu_{31}t},\ldots$$

Also nach 31)

$$K_1=K'C_1^{\nu_{11}},\quad K_2=K''C_2^{\nu_{21}},\quad K_3=K'''C_3^{\nu_{31}},\ldots$$

Diese Formeln fanden Anwendung bei den im ersten Bande, Seite 234 behandelten Dissociationen, wo jedoch die Beispiele Dissociationen nur nach einer Richtung betreffen.

Wir nehmen weiter den Fall zweier Molekelgruppen, beschränken ihn jedoch sofort, indem wir zugleich eine Reaction mit nur einer Nebenwirkung ansetzen, so dass neben x_1, x_2 nur x', x'' in Frage kommen. Von den ν können von Null verschieden sein nur ν_{11}, ν_{12}, ν_{21}, ν_{22}. Die Gleichungen 33) ergeben

$$\frac{d}{dt} log \frac{dx'}{dt} = \nu_{11} f_1 + \nu_{12} f_2, \qquad \frac{d}{dt} log \frac{dx''}{dt} = \nu_{21} f_1 + \nu_{22} f_2.$$

Die Reactionen sollen so vor sich gehen, dass die Geschwindigkeiten immer einander proportional bleiben. Wir setzen also

$$\frac{dx'}{dt} = \lambda_1 \frac{d\xi}{dt}, \qquad \frac{dx''}{dt} = \lambda_2 \frac{d\xi}{dt}$$

und müssen dann zunächst haben

$$\nu_{11} f_1 + \nu_{12} f_2 = \nu_{21} f_1 + \nu_{22} f_2.$$

Zugleich wird zu jeder Zeit

$$\frac{d^2x'}{dt^2} \frac{dx''}{dt} - \frac{d^2x''}{dt^2} \frac{dx'}{dt} = 0$$

die Bedingung für jene Proportionalität. Es ist nun

$$f_1 = - \frac{\frac{dx_1}{dt}}{C_1 - x_1}, \qquad f_2 = - \frac{\frac{dx_2}{dt}}{C_2 - x_2},$$

also

$$(\nu_{11} - \nu_{21}) \frac{dx_1}{dt} (C_2 - x_2) + (\nu_{12} - \nu_{22}) \frac{dx_2}{dt} (C_1 - x_1) = 0.$$

Wir haben aber

$$\frac{dx_1}{dt} = (\nu_{11} - \nu'_{11}) \frac{dx'}{dt} + (\nu_{21} - \nu'_{21}) \frac{dx''}{dt},$$

$$\frac{dx_2}{dt} = (\nu_{12} - \nu'_{12}) \frac{dx'}{dt} + (\nu_{22} - \nu'_{22}) \frac{dx''}{dt},$$

d. h.

$$\frac{dx_1}{dt} = [(\nu_{11} - \nu'_{11}) \lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21}) \lambda_2] \frac{d\xi}{dt},$$

$$\frac{dx_2}{dt} = [(\nu_{12} - \nu'_{12}) \lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22}) \lambda_2] \frac{d\xi}{dt},$$

somit

$$\frac{C_2 - x_2}{C_1 - x_1} = - \frac{\nu_{12} - \nu_{22}}{\nu_{11} - \nu_{21}} \frac{(\nu_{12} - \nu'_{12}) \lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22}) \lambda_2}{(\nu_{11} - \nu'_{11}) \lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{21}) \lambda_2}.$$

Die Concentrationen der sich umsetzenden Molekelarten stehen also ebenfalls in einem constanten Verhältniss zu einander, welches durch obige Gleichung bestimmt ist. Ferner folgt, weil x' und x'' zu gleicher Zeit Null sein müssen,

$$x' = \lambda_1 \xi, \qquad x'' = \lambda_2 \xi.$$

Als Differentialgleichung für ξ haben wir entweder

$$\lambda_1 \frac{d\xi}{dt} = K' \{ C_1 - [(\nu_{11} - \nu'_{11})\lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21})\lambda_2]\xi \}^{\nu_{11}} \{ C_2 - [(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]\xi \}^{\nu_{12}},$$

oder

$$\lambda_2 \frac{d\xi}{dt} = K'' \{ C_1 - [(\nu_{11} - \nu'_{11})\lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21})\lambda_2]\xi \}^{\nu_{21}} \{ C_2 - [(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]\xi \}^{\nu_{22}}.$$

Da diese Gleichungen auch zur Zeit $t = 0$ bestehen müssen, wofür $\xi = 0$ ist, so haben wir als Bedingung zwischen den K', K''

$$\frac{K'}{K''} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} C_1^{\nu_{21} - \nu_{11}} C_2^{\nu_{22} - \nu_{12}},$$

somit allgemein

$$\{C_1 - [(\nu_{11} - \nu'_{11})\lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21})\lambda_2]\xi\}^{\nu_{11} - \nu_{21}} \{C_2 - [(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]\xi\}^{\nu_{12} - \nu_{22}} = C_1^{\nu_{11} - \nu_{21}} C_2^{\nu_{12} - \nu_{22}}.$$

Eine solche Gleichung kann für alle Werthe der ξ bestehen, wenn $\nu_{11} = \nu_{21}$, $\nu_{12} = \nu_{22}$ ist, die beiden Reactionen also von gleichen Molekelarten ausgehen, das heisst also, eine Molekelart zwei verschiedene Reactionen durchmacht. Sonst kann die Gleichung auch noch allgemein erfüllt sein, wenn mindestens eines der ν variabel ist, indem dann eine unendliche Zahl von Werthen von ξ vorhanden sein können, welche der Bedingung genügen. Alsdann muss mindestens eine Molekelart während der Reaction die Molekelzahl, mit der sie sich an der Reaction als sich umsetzend oder als umgesetzt betheiligt, stetig ändern.

Die Gleichung kann auch noch in anderen Fällen allgemein erfüllt werden, z. B. wenn

$$\nu_{11} - \nu_{21} = -(\nu_{12} - \nu_{22}),$$

$$C_1 = \alpha C_2,$$

$$(\nu_{11} - \nu'_{11})\lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21})\lambda_2 = \alpha[(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]$$

ist. Die erste Gleichung besagt, dass die Summe der Molekelzahlen der reagirenden beiden Molekelarten in beiden Reactionen die gleiche sein muss. Die zweite hat Bedeutung nur in Verbindung mit der dritten; beide zusammen aber besagen, dass die Concentrationsabnahme der beiden reagirenden Molekelarten ständig in demselben Verhältniss geschehen soll, in welchem die Anfangsconcentrationen dieser Molekel-

arten zu einander gestanden haben. Herr Wegscheider hat eine andere, allgemeinere, Lösung angegeben, die mir aber nicht zutreffend scheint[1]). Die obige, wohl auch experimentell realisirbare Lösung giebt für ξ die Differentialgleichung

$$\lambda_1 \frac{d\xi}{dt} = K' \alpha^{\nu_{11}} \{C_2 - [(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]\xi\}^{\nu_{11}+\nu_{12}},$$

woraus, da $\nu_{11} + \nu_{12} > 1$ sein muss, indem

$$(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2 = a$$

gesetzt wird, folgt

$$\frac{K' \alpha^{\nu_{11}}}{\lambda_1} t + Const. = -\frac{1}{a} \frac{1}{\nu_{11} + \nu_{12} - 1} (C_2 - a\xi)^{-(\nu_{11}+\nu_{12}-1)}.$$

Die Constante ist $-\frac{1}{a} \frac{1}{\nu_{11} + \nu_{22} - 1} C_2^{-(\nu_{11}+\nu_{12}-1)}$, also

$$\xi = \frac{1}{a}\left\{C_2 - \left[\frac{1}{a}\frac{1}{\nu_{11} + \nu'_{12} - 1}\right.\right.$$

$$\left.\left.\frac{1}{\frac{1}{a}\frac{1}{\nu_{11} + \nu_{12} - 1} C_2^{-(\nu_{11}+\nu_{12}-1)} - \frac{K' \alpha^{\nu_{11}}}{\lambda_1} t}\right]^{\frac{1}{\nu_{11}+\nu_{12}-1}}\right\}$$

Für $t = \infty$ giebt diese Beziehung $\xi = \frac{C_2}{a}$, wie zu erwarten. Zwischen α, λ und den K besteht die Beziehung

$$\frac{K'}{K''} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \alpha^{\nu_{21}-\nu_{11}}, \quad \text{also} \quad \frac{K' \alpha^{\nu_{11}}}{\lambda_1} = \frac{K'' \alpha^{\nu_{21}}}{\lambda_2}.$$

Das Beispiel hat auch noch Bedeutung für solche Fälle, in denen Molekelarten vorhanden sind, die sich nicht ändern, da diese entweder aus den Differentialgleichungen ganz herausfallen, als völlig unwirksam, oder nur mit ihren Concentrationen auftreten, wenn sie katalytisch wirken.

Ein weiteres Beispiel betreffe noch einen Fall zweier Reactionen, der darum von Interesse ist, weil die Concentrationen der reagirenden Substanzen in der zweiten Reaction von denen der umgesetzten der ersten abhängig sind. Es handele sich um die Zersetzung von Schwefel. Nach Herrn Riecke[2]) soll sie in folgender Weise vor sich gehen; fester Schwefel, S, giebt im Verdampfen S_8, dieser dissociirt sich in S_6 und S_2, davon wieder dissociirt sich S_6 in S_2. Darf also

[1]) L. c. S. 528.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 6, S. 430.

die Anwesenheit des festen Schwefels als für die Umsetzungen sonst belanglos angesehen werden, so haben wir die beiden Reactionen

$$S_8 \longrightarrow S_6 + S_2,$$
$$S_6 \longrightarrow 3\,S_2,$$

aber hierin ist die Concentration von S_6 abhängig von der Zersetzung von S_8. Es ist nun, indem wir die Verhältnisse so betrachten, als ob zwei reagirende Molekelarten vorhanden sind, S_8 und S_6 und zwei dissociirte S_6 und S_2, da im Ganzen drei Molekelarten concurriren

$$\nu_{11} = 1, \quad \nu_{12} = 0, \quad \nu_{13} = 0, \quad \nu_{21} = 0, \quad \nu_{22} = 1, \quad \nu_{23} = 0;$$
$$\nu'_{11} = 0, \quad \nu'_{12} = 1, \quad \nu'_{13} = 1, \quad \nu'_{21} = 0, \quad \nu'_{22} = 0, \quad \nu'_{23} = 3,$$

somit nach 27_1)

$$x_1 = x', \quad x_2 = -x' + x'';$$

C_1 ist die Anfangsconcentration von S_8. Ist zunächst S_6 selbständig als solches vorhanden mit einer Anfangsconcentration C_2, so wäre nach 28) und den oben angegebenen Werthen der ν

$$\frac{dx'}{dt} = K'(C_1 - x'), \qquad \frac{dx''}{dt} = K''(C_2 + x' - x'').$$

Die erste Gleichung ergiebt, da $x' = 0$ für $t = 0$ ist,

$$x' = C_1(1 - e^{-K't}).$$

Aus der zweiten folgt dann, weil auch $x'' = 0$ ist für $t = 0$,

$$x'' = C_1 + C_2 - \frac{C_2(K'' - K') - C_1 K'}{K'' - K'} e^{-K''t} - \frac{K'' C_1}{K'' - K'} e^{-K't}.$$

Somit haben wir auch

$$x_1 = C_1(1 - e^{-K't}),$$
$$x_2 = C_2(1 - e^{-K''t}) + \frac{C_1 K'}{K'' - K'}(e^{-K''t} - e^{-K't}).$$

Für $t = 0$ ist $x_1 = x_2 = 0$, für $t = \infty$ wird $x_1 = C_1$, $x_2 = C_2$.

Wenn jedoch S_6 keine selbständige Rolle spielt, sondern nur, sofern es aus S_8 durch Dissociation entsteht, so ist $C_2 = 0$ und wir erhalten

$$x'' = C_1\left(1 - \frac{K''}{K'' - K'} e^{-K't} + \frac{K'}{K'' - K'} e^{-K''t}\right),$$
$$x_2 = C_1 \frac{K'}{K'' - K'}\left(e^{-K''t} - e^{-K't}\right).$$

Den Gleichgewichtsbedingungen können wir nach 21) die Form geben

$$K_1 p_1 = p_2 p_3, \quad K_2 p_2 = p_3^3,$$

weil die Concentrationen bei Gasen den Partialdrucken proportional sind.

Der feste Schwefel spielt in allen Gleichungen keine Rolle, worüber das S. 410 Gesagte zu vergleichen wäre.

Wie ausserordentlich verwickelt unter Umständen die Aufstellung der Reactionsgleichungen ist, sieht man an dem von Herrn Wegscheider[1]) behandelten Beispiel der Umlagerungen des Cinchonins in Gegenwart der Halogenwasserstoffsäuren. Neun Molekelarten kommen in Frage:

Cinchonindichlorhydrat, undissociirt,
α-i-Cinchonindichlorhydrat, undissociirt,
Hydrochlorcinchonindichlorhydrat, undissociirt,
Zweiwerthige Cinchoninionen,
Zweiwerthige α-i-Cinchoninionen,
Zweiwerthige Hydrochlorcinchoninionen,
Chlorwasserstoff, undissociirt,
Wasserstoffionen,
Chlorionen.

Den ganzen Vorgang zerlegt der Genannte in fünf Einzelreactionen; indem Cinchonin mit Ci und α-i-Cinchonin mit Ci′ bezeichnet wird, sollen diese Reactionen sein

$$\begin{aligned} Ci + HCl &\longrightarrow C_{19}H_{23}ClN_2O, \\ Ci &\longrightarrow Ci', \\ C_{19}H_{23}ClN_2O &\longrightarrow Ci' + HCl, \\ C_{19}H_{23}ClN_2O &\longrightarrow Ci + HCl, \\ Ci' &\longrightarrow Ci. \end{aligned}$$

Diese Reactionen sollen nach constanten Geschwindigkeitsverhältnissen vor sich gehen.

Als letzte Beispiele sei die Bildung der Ester behandelt[2]). Die Umsetzung betreffe zuerst Bildung von Amylacetat und Wasser aus Essigsäure und Alkohol nach der Gleichung

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O,$$

also Essigsäure und Aethylalkohol geben Amylacetat und Wasser. Diese Reaction, „welche mit der Neutralisation einer Säure durch eine Basis vergleichbar ist, geht bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träge und langsam vor sich; es vergehen viele Tage, ehe der Gleichgewichtszustand sich annähernd eingestellt hat und die Reaction zum Stillstande gelangt". Die Umsetzung der Essigsäure und des Alkohols zum Ester und Wasser ist auch keine vollständige. Es bleibt $^1/_3$ Molekel Essigsäure und $^1/_3$ Molekel Alkohol übrig, so dass nur $^2/_3$ Molekel dieser Substanzen sich in Ester und Wasser umsetzen.

Wir bringen allgemeiner in einem Volumen v' 1 Molekel Essig-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 35, S. 567 ff.
[2]) Nernst, Theoretische Chemie, S. 359.

säure mit m Molekeln Alkohol und n Molekeln Wasser zusammen, es entstehen 1 Molekel Amylacetat und 1 Molekel Wasser. x sei die zur Zeit t umgesetzte Zahl Molekeln des Alkohols, dann muss, da die Umsetzung molekelweise geschieht, sein

$$c_1 = \frac{1-x}{v'}, \quad c_2 = \frac{m-x}{v'}; \quad c_1' = \frac{x}{v'}, \quad c_2' = \frac{n+x}{v'}.$$

Im Gleichgewicht ist hiernach

$$K_1' (1 - x) (m - x) = K_2' x (n + x).$$

Diese Gleichung, aufgelöst nach x, ergiebt, indem $\frac{K_1'}{K_2'} = K$ gesetzt wird:

$$x = \frac{Km + K - n}{2(K-1)} \pm \sqrt{\left(\frac{Km + K - n}{2(K-1)}\right)^2 - \frac{Km}{K-1}}.$$

Für den Fall, dass wir nur eine Molekel Alkohol (46 g) mit einer Molekel Essigsäure (60 g) zusammengethan und Wasser nicht beigemischt hätten, wäre eine Molekel Amylacetat (88 g) und eine Molekel Wasser (18 g) entstanden, und es wäre $m = 1$, $n = 0$, somit

$$x = \frac{K}{K-1} \pm \sqrt{\frac{K^2}{(K-1)^2} - \frac{K}{K-1}} = \frac{\sqrt{K}}{K-1}(\sqrt{K} \pm 1)$$

oder

$$K = \frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Aber es ist dann, wie angegeben, $x = {}^2/_3$, da ${}^1/_3$ Molekel Alkohol (bezw. Essigsäure) übrig bleibt, also müssen wir haben $K = 4$.

Nunmehr wird

$$x = \frac{4m + 4 - n}{6} + \sqrt{\left(\frac{4m + 4 - n}{6}\right)^2 - \frac{4}{3}m}.$$

Folgende Zusammenstellung zeigt, wie gut die Erfahrung mit der Theorie übereinstimmt, die Beobachtungen rühren von Berthelot und Péau de St. Gilles her, n ist gleich Null angenommen:

m	x beobachtet	x berechnet
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423
1,00	0,667	0,667
2,00	0,858	0,845
8,00	0,966	0,945

Die Vergleichung für $m = 1$ scheidet für die Beurtheilung aus, weil aus diesem Werth von m eben die Constante K berechnet ist.

Für die Geschwindigkeit der Reaction, d. h. die Bildung des Esters und des Wassers aus Essigsäure und Aethylalkohol, haben wir im Falle $m = 1$, $n = 0$, das heisst, wenn äquivalente Mengen der Phasen zusammenwirken,

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{K'(1-x_1)(1-x_2)}{v'}.$$

Es ist nun

$$\nu_{11} = 1,\ \nu_{12} = 1,\ \nu'_{11} = 0,\ \nu'_{12} = 0,\ \nu'_{13} = 1,\ \nu'_{14} = 1,$$

also

$$x_1 = x',\quad x_2 = x'$$

und, was nach dem Voraufgehenden zu erwarten stand,

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{K'}{v'}(1-x')^2,$$

woraus folgt

$$x' = 1 - \frac{v'}{K't + v'} = \frac{K't}{v' + K't}.$$

Diese Gleichung darf nur bis zu einer bestimmten Zeit t_1 gelten, zu der erfahrungsmässig die Reaction abgeschlossen ist, nämlich bis $x_1 = x' = \frac{2}{3}$ geworden ist. Diese Zeit ist also

$$t_1 = \frac{2v'}{K'}.$$

Die Grösse K' ist gleich K_l. Durch Ermittelung von t_1 liessen sich also K_l und K_r bestimmen, nämlich

$$K_l = \frac{2v'}{t_1},\quad K_r = \frac{1}{2}\frac{v'}{t_1},$$

aber t_1 ist nicht bekannt, weil die Reaction so sehr langsam verläuft, das bedeutet eben, dass K_l und K_r sehr klein sind.

Der Vorgang ist auch umkehrbar, indem Amylacetat und Wasser zusammengethan Essigsäure und Aethylalkohol geben.

Eine andere Reaction ist von den Herren Nernst und Hohmann studirt[1]), die Dissociation des Esters $CCl_3COOC_5H_{11}$ in CCl_3COOH und C_5H_{10} und die Bildung aus den letztgenannten Stoffen. Die Formel lautet

$$CCl_3COOH + C_5H_{10} \rightleftarrows CCl_3COOC_5H_{11}.$$

Doch muss, wenn Dissociation eintreten soll, Essigsäure im Ueberschuss vorhanden sein, so dass diese Säure noch die Nebenfunction einer katalytischen Wirkung ausübt. Trichloressigsäure wurde mit Amylen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 11, S. 352.

in eine Glasröhre gebracht und letztere zugeschmolzen. Dann wurde lange Zeit hindurch auf 100° erhitzt und die gebildete Estermenge nach eingetretenem Gleichgewicht durch Titrirung des Säurerestes ermittelt. v' sei das Volumen des Gemisches, x die Zahl der darin verbrauchten Säuremolekeln. Die Concentrationen sind $\frac{1-x}{v'}$, $\frac{a-x}{v'}$, $\frac{x}{v'}$, falls auf eine Molekel Säure a Molekeln Amylen genommen wurden. Die Gleichgewichtsgleichung giebt

$$\frac{K(1-x)\,(a-x)}{v'^2} = \frac{x}{v'}$$

oder

$$K\,(1-x)\,(a-x) = x v'.$$

Daraus fogt

$$x = \frac{K\,(a+1)+v'}{2K} \pm \sqrt{\left(\frac{K\,(a+1)+v'}{2K}\right)^2 - Ka}.$$

Versuch und Berechnung ergeben folgende Zusammenstellung:

a	v'	x beob.	K	x ber.
2,15	361	0,762	0,001 20	0,762
4,12	595	0,814	0,001 27	0,821
4,48	638	0,820	0,001 26	0,826
6,63	894	0,838	0,001 25	0,844
6,80	915	0,839	0,001 25	0,845
7,13	954	0,855	0,001 12	0,846
7,67	1018	0,855	0,001 13	0,848
9,12	1190	0,857	0,001 11	0,852
9,51	1237	0,863	0,001 11	0,853
14,15	1787	0,873	0,001 07	0,861

Die Zahlen für K sind aus der Formel für x mit den beobachteten Werthen von a, v', x berechnet, sie stimmen recht gut mit einander überein. Die Zahlen der letzten Spalte sind mit einem Mittelwerthe $K = 0{,}001\,205$ und der Formel für x berechnet; die Abweichungen von den beobachteten Beträgen sind recht geringfügig.

Diese Beispiele mögen für die Berechnungsweise vorläufig genügen.

Dreizehntes Capitel.

Die Mischungen und Lösungen.

73. Natur der Mischungen und Lösungen.

An dieser Stelle ist nur einiges hervorzuheben. Mischungen und Lösungen sind von einander nicht scharf zu trennen. Doch versteht man unter Mischungen mehr Vereinigungen von Körpern gleichen Aggregatzustandes, unter Lösungen von solchen ungleichen Aggregatzustandes. Gemische und Lösungen sind in allen drei Aggregatzuständen bekannt, gasförmige, flüssige und feste, letztere auch als Legirungen bezeichnet, während zu den flüssigen auch die Amalgame gehören. Es handelt sich auch hier um Körper von, molar betrachtet, durchweg homogener Beschaffenheit, falls nicht das Gegentheil ausdrücklich hervorgehoben ist. Jedenfalls sollen sich die Bestandtheile einer Mischung oder Lösung nicht durch rein mechanische Mittel von einander trennen lassen. Andererseits bedarf es zu einer solchen Trennung im Allgemeinen auch nicht der Eingriffe chemischer Natur; Aenderungen des Aggregatzustandes, oft sogar noch weniger eingreifende Aenderungen, genügen.

In welchem Zustande die einzelnen Bestandtheile sich befinden, lässt sich nur bei Mischungen von Gasen angeben, die Bestandtheile werden eben gasförmig sein, d. h. jeder Bestandtheil wird im Gemisch seine Eigenschaft als Gas beibehalten haben, doch kann er gleichwohl Veränderungen molekularer Art erfahren haben, vermöge deren er im Gemisch wie ein anderes Gas erscheint, als wenn er für sich allein besteht.

Wenn Flüssigkeiten sich mischen, so ist es selbstverständlich nicht ausgeschlossen, dass sie im Gemisch Flüssigkeiten bleiben. Allein, da bei der Mischung eine Zertheilung jeden Bestandtheils auf einen Raum erfolgt, den die betreffende Flüssigkeit für sich allein auf keine Weise je auszufüllen vermöchte (im Gegensatz zu den Gasen), ist es bereits hier gut zu erwähnen, dass Flüssigkeiten im Gemisch im Allgemeinen nicht Flüssigkeiten bleiben, sie müssen sich in Folge der Zertheilung jede für sich in den Eigenschaften den Gasen nähern. Das braucht selbstverständ-

lich nicht für alle Bestandtheile der Fall zu sein und wird von den Mischungsverhältnissen abhängen. Je geringer die Menge ist, mit der ein Bestandtheil an einer Mischung theilnimmt, desto grösser seine Zertheilung, desto mehr nähert er sich in der Mischung gasiger Beschaffenheit. Es kann vorkommen, dass er in der Mischung völlig die Rolle eines idealen Gases spielt, indem seine Molekeln so sehr aus einander gerückt sind, dass sie sich gegen einander wie die Molekeln eines idealen Gases verhalten. Hier können wir also voraussehen, dass je nach ihrer Betheiligung bei einem Gemisch eine Flüssigkeit alle Zustände von dem Zustande eines idealen Gases, die Stufen der wirklichen Gase, der Dämpfe, bis zu dem Zustande einer Flüssigkeit durchmachen könnte.

Genau das Nämliche gilt für Lösungen, und so eigenartig es klingt, so kann gleichwohl eine feste Substanz in einer Lösung die Rolle eines idealen Gases spielen. Sie kann auch als Flüssigkeit auftreten und zuletzt als fester Körper. Hier ist der Bereich der Möglichkeiten also noch grösser und alles hängt ab von dem Grade der Betheiligung an der Lösung. Möglich ist es dabei, dass ein fester Körper nicht alle Stufen durchzumachen vermag, namentlich nicht als Flüssigkeit betrachtet werden kann, da bekanntlich (S. 234) manche feste Körper beim Schmelzen sich zusammenziehen, eine Zertheilung bei ihnen also nicht gleichbedeutend ist mit einer Annäherung an den flüssigen Zustand; sie könnten dann sogar unter Umständen in der Lösung noch fester werden, als sie allein waren.

Indessen darf man derartige Voraussichten und Erweiterungen nicht allzu wörtlich nehmen und nicht übertreiben. Sie stützen sich darauf, dass beim Mischen oder Lösen eine Auseinanderziehung der Molekeln zu grösseren Abständen von einander für jeden Bestandtheil stattfindet. Allein ein Gas ist nicht bloss dadurch definirt, dass seine Molekeln von einander weit abstehen, es gehört zum Begriff des Gases z. B. auch, dass seine Molekeln auch jede für sich einen hinlänglichen Raum zur Bewegung haben, das heisst, dass keine Hemmnisse durch andere Körper vorhanden sind. Gerade das aber findet bei Mischungen und Lösungen nicht statt. Die betreffenden Molekeln des etwa als Gas anzusprechenden Bestandtheils sind rings von Molekeln von Flüssigkeit umgeben, sie erfahren von diesen Einwirkungen und werden in ihren Bewegungen durchaus gehemmt. Die Molekeln verhalten sich demnach zu einander nicht so wie im freien Zustande eines Gases, und schliesslich kann es sein, dass von der ganzen Aehnlichkeit mit dem gasigen Zustande nichts weiter bleibt als der mittlere Abstand der Molekeln, während alle sonstigen Eigenschaften, die wir Gasen zuschreiben, mangeln, z. B. beliebige Expansibilität, Ungeordnetheit der molekularen Bewegung u. s. f. Ja es ist sogar denkbar, dass ein solches „Gas“ im Gemisch oder in der Lösung vielmehr die Eigenschaften eines starren Körpers hat als die eines Gases. Gleichwohl ist

es gelungen, auf Grund der obigen Anschauung einige Gesetze für das Verhalten der Bestandtheile in Mischungen und Lösungen abzuleiten, welche sich in der Anwendung gut bewährt haben, so dass ihnen eine gewisse Berechtigung nicht abzustreiten ist.

Mit der Mischung und Lösung ist häufig auch eine Zertheilung, Dissociation, der Molekeln selbst verbunden, die Bedingungen dafür werden wir später kennen lernen.

Sieht man davon ab, die Rolle der einzelnen Bestandtheile in Mischungen oder Lösungen zu studiren, so kann man diese Körper wie einheitliche behandeln, denn innerhalb gewisser Grenzen von Temperatur und Druck verhalten sie sich nicht anders als die einheitlichen Körper. So ist man auch früher verfahren und verfährt auch jetzt für eine grosse Reihe von Fragen. Man weiss sogar, dass für manche Verhältnisse es ziemlich gleichgültig ist, ob eine Substanz eine andere beigemischt bezw. gelöst enthält oder nicht. Eine genaue Einsicht verlangt aber naturgemäss die Untersuchung des Einflusses jedes Bestandtheils.

74. Mischungs- und Lösungsverhältnisse.

Gase mischen sich mit einander in allen möglichen Verhältnissen, und dieses anscheinend auch unter allen Umständen, so lange sie als Gase angesprochen werden können. Ihre Mischungen sind wiederum gasförmig.

Die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten oder festen Körpern bezeichnet man als Absorption, oder, namentlich wenn es sich um solche in festen Körpern handelt, als Occlusion. Man nimmt hier wie in allen anderen Fällen an, dass die Gasmolekeln zunächst durch die Oberfläche in die Flüssigkeit bezw. den festen Körper eindringen und von dort durch Diffusion sich weiter verbreiten, so dass durch die Oberfläche immer mehr Gas nachdringen kann. Der Vorgang ist in der Regel ein sehr langsamer (in manchen Fällen freilich auch ein sehr rascher) und besteht so lange, bis die den Umständen entsprechende Gasmenge absorbirt ist. Es hängt diese Menge ab von der Menge der absorbirenden Substanz, der sie proportional ist, sodann von dem Druck, unter dem Gas und Substanz stehen, und von der Temperatur. Man nennt nach Bunsen dasjenige auf 0^0 und den Druck einer Atmosphäre reducirte Gasvolumen, welches von einer Volumeneinheit der Flüssigkeit oder der festen Substanz unter dem Druck einer Atmosphäre absorbirt wird, den Absorptionscoëfficienten. Herr Ostwald[1]) bezeichnet noch als Löslichkeit eines Gases „das Verhältniss des bei irgend einem Druck und irgend einer Temperatur

[1]) Stöchiometrie 1891, S. 616.

absorbirten Gasvolumens zu dem absorbirenden Volumen". Henry hat entdeckt, dass die Absorption der Gase in Flüssigkeiten nach Volumen bei gleicher Temperatur unabhängig vom Druck vor sich geht, unter dem die Gase stehen. Ist also das absorbirte Gasvolumen bei irgend einer Temperatur t und unter dem Druck P gleich B_P, so beträgt es bei gleicher Temperatur unter dem Druck p auf den Druck P umgerechnet nach diesem Henry'schen Gesetz

$$B_p = B_P \frac{p}{P}.$$

Ohne Umrechnung auf den Druck P ist es stets das nämliche B_P.

Daraus ergiebt sich, dass der Absorptionscoëfficient β nur bestimmt ist durch das Verhältniss des bei irgend einem Druck absorbirten Gasvolumens zum Volumen der absorbirenden Flüssigkeit und durch die Temperatur, welche zur Reduction des Gasvolumens auf 0° dient. Ist β dieser Coëfficient, λ die Löslichkeit und bezeichnen V_g, V_f die Volumina des absorbirten Gases und der absorbirenden Flüssigkeit, beide unter den gegebenen Verhältnissen, so hat man

$$\beta = \frac{V_g}{V_f} \frac{1}{1 + \alpha t}, \quad \lambda = \frac{V_g}{V_f}, \quad \lambda = \beta(1 + \alpha t),$$

$$B = \beta V_f \frac{p}{P} \text{ (auf den Druck } P \text{ umgerechnet).}$$

α bedeutet den Ausdehnungscoëfficienten des betreffenden Gases.

Das Henry'sche Gesetz kann man noch in anderer Weise aussprechen. Da bei gleichem Volumen das Gewicht eines Gases proportional dem Drucke anwächst, so besagt dieses Gesetz, dass die Masse des von einer Flüssigkeit absorbirten Gases proportional ist dem jeweiligen Druck. Andererseits ist bei gleichem Volumen die Molekelzahl eines Gases proportional der Masse, somit wächst die von einer Flüssigkeit absorbirte Zahl Molekeln eines Gases, also auch die Concentration, proportional dem Drucke, unter dem die Absorption geschieht.

Folgende Tabelle nach den Versuchen von Khanikoff und Longuinine[1]) über die Absorption von Kohlensäure in Wasser zeigt

p	B	p	B
697,7	1,0289	2188,7	1,1023
809,0	1,0908	2369,0	1,1182
1289,4	1,1274	2554,0	1,1055
1469,9	1,1179	2738,3	1,1110
2002,1	1,1037	3109,5	1,1000

[1]) Winkelmann's Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 672.

die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes, p ist der Druck in Millimeter Hg, B das unter diesem Druck jeweilig absorbirte Gasvolumen. Die Temperatur war in allen Fällen gleich.

Versuche von Sims für die Absorption von schwefliger Säure in Wasser ergaben eine mit wachsendem Druck allmählich eintretende Abnahme des absorbirten Volumens. Das Gewicht wuchs also langsamer als dem Drucke entsprach. Gleiches fanden Andere für die Absorption von Ammoniak [1]). Nennt man G die absorbirte Masse, so war

für schweflige Säure:

p	=	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,3 m Hg
$\frac{G}{p}$	=	0,30	0,27	0,25	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23

für Ammoniak:

p	=	0,06	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	m Hg
$\frac{G}{p}$	=	2,0	1,6	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	
p	=	1,0	1,4	1,5	1,9	2,0			„ „
$\frac{G}{p}$	=	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5			

Namentlich bei Ammoniak ist hiernach von einer Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes kaum noch zu sprechen, denn statt constant zu bleiben, fällt hier die Verhältnisszahl $\frac{G}{p}$ von 0,06 bis 2,0 m Hg Druck auf ein Viertel seines Anfangsbetrages. Nach allen Versuchsreihen nimmt die Abweichung vom Henry'schen Gesetz mit wachsendem Drucke ab, sie ist am stärksten bei geringen Drucken.

Bei Absorption in festen Körpern finden die Abweichungen vom Henry'schen Gesetz im umgekehrten Sinne statt, wie bei der Absorption in Flüssigkeiten, indem das absorbirte Gasvolumen mit wachsendem Druck steigt, statt zu fallen. Herr Chappuis [2]) hat die Absorption von Kohlensäure in Pfaffenhut-Holzkohle untersucht unter 63 von 1,13 mm Hg bis 763,38 mm Hg steigenden Drucken. Die Zunahme des absorbirten Gasquantums geht stetig vor sich und steigt von 10,5 bis 1165,7, also bis zu mehr als dem hundertfachen Betrage. Die Zunahme geht erst sehr rasch vor sich, und dann immer langsamer. So war:

---

[1]) Winkelmann's Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 376.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 12, S. 171.

p	B	p	B
1,13	10,497	94,37	491,84
9,05	91,169	137,95	602,752
16,25	149,289	215,68	744,029
24,94	208,391	335,00	892,762
39,75	289,629	503,60	1032,670
65,67	398,768	763,38	1165,654

Von der Mitte des Druckintervalls bis zum höchsten Druck steigt die absorbirte Gasmenge nur so viel etwa, wie vom Anfangsdruck 1,13 bis zum Druck 40 mm Hg. Für höhere Drucke als die von Chappuis benutzten liegen Angaben von Hunter[1]) vor, die diesen Gang der Absorption nahezu bestätigen. Es ist für Absorption in Cocosnussholzkohle

Druckzunahme:			
760 bis 1100	1100 bis 1626	1626 bis 2324	2324 bis 3793
Absorptionszunahme:			
14,1	8,2	12,5	24,4

Aehnlich sind die Verhältnisse bei der Absorption von Ammoniak in Kohle. Indessen darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Absorption in Kohle, welche ein poröser Körper ist, nicht mit der in continuirlicher Substanz, wie Flüssigkeiten, verglichen werden kann, da es sich bei solchen porösen Körpern mehr um eine Occlusion in den Poren, also mehr um eine Adsorption handelt, als um eine wirkliche Lösung in der Substanz.

Was die Abhängigkeit von der Temperatur anbetrifft, so nimmt in der Regel die Absorption ab, wenn Wärme zugeführt wird, gelöste Gase werden also aus den Lösungsmitteln durch steigende Temperatur ausgetrieben. So haben wir:

Temperatur	Absorptionscoëfficient					
	N_2 in		H_2 in		O_2 in	
°C.	Wasser	Alkohol	Wasser	Alkohol	Wasser	Alkohol
0	0,02035	0,1263	0,01930	0,06925	0,04114	0,2840
5	1794	1244	1930	6853	3628	2840
10	1607	1228	1930	6786	3250	2840
15	1478	1214	1930	6725	2989	2840
20	1403	1204	1930	6668	2838	2840

[1]) Winkelmann's Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 673.

In zwei Fällen bleibt die Absorption im ganzen Temperaturintervall gleich, für Wasserstoff in Wasser und für Sauerstoff in Alkohol. Gleiches gilt für Kohlenoxyd in Alkohol und wird wohl auch noch in manchen anderen Fällen stattfinden [1]). Wo eine Abnahme erfolgt verlangsamt sie sich mit wachsender Temperatur, denn setzt man

$$\beta = A + Bt + Ct^2,$$

so ist B stets negativ und C stets positiv. Ob man hieraus schliessen darf, dass die Absorption nur bis zu einer bestimmten Temperatur abnimmt und dann zunimmt, ist zweifelhaft; das Absorptionsminimum würde eintreten bei $t = -\frac{B}{2C}$, z. B. für Stickstoff in Wasser schon bei 25°, und für ähnlich relativ niedrige Temperaturen in vielen anderen Fällen.

Nach Herrn Tadeusz Estreicher [2]) soll das in der That für die Absorption von Helium stattfinden. Die Löslichkeit nimmt bei diesem Element bis zu einem Minimum, welches bei etwa $t = 25°$ stattfindet, ab und wächst dann bis 50° sicher an; freilich nur sehr langsam, denn sie ist bei 50° nur so gross, wie etwa bei 14°. Bohr und Bock [3]) haben ein ähnliches Verhalten für Wasserstoff gefunden, woselbst das Minimum sich bei 60° etwa befindet. Immerhin scheint es doch nicht so sicher festgestellt zu sein, dass nicht Zweifel möglich sind. Findet ein solches Minimum thatsächlich statt, so wird die Lösungscurve bei weiter steigender Temperatur noch einmal wenden müssen. Nach Sims ist für Absorption von schwefliger Säure im Wasser

Temperatur:										
8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48 °C.
Absorbirte Menge:										
58,7	49,6	42,2	36,4	32,3	28,9	25,7	22,8	20,4	18,4	16,4

Die Volumina nehmen immer weniger ab, aber wie weit, lässt sich nicht sagen. Eine zweigliedrige Formel benutzt Herr Wroblewski für den Gang der Absorption, nämlich

$$B = 1{,}9561 - 0{,}02665\,t \text{ für Stickoxyd,}$$

$$B = 1{,}2779 - 0{,}01576\,t \text{ für Kohlensäure,}$$

beides im Temperaturintervall 5° bis 20°. Für die Absorption von Kohlensäure in Pfaffenhut-Holzkohle ist nach Chappuis

---

[1]) Hinsichtlich der Genauigkeit der Zahlen ist Ostwald, Stöchiometrie, 1891, S. 618 zu vergleichen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 31, S. 184.

[3]) Wiedem. Ann., Bd. 44, S. 318.

t =	0	15	37	46	56	63	73	83 °C.
B =	77	62	44	38	31	27	23	19.

Die Abnahme geht zuletzt fast proportional der steigenden Temperatur. So ist also alles noch recht unsicher und von einer analytischen Darstellung noch keine Rede [1]).

Im Uebrigen hängt alles ab von der Natur der absorbirenden und der absorbirten Substanz. So absorbirt Wasser bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur von Ammoniakgas das 730fache seines eigenen Volumens, dagegen von Stickstoff kaum $^1/_{70}$, von Wasserstoff etwa $^1/_{50}$, von Kohlensäure $^1/_1$, von schwefliger Säure das 44fache u. s. f. Andererseits löst sich Grubengas in Alkohol im zehnfachen Betrage wie in Wasser, schweflige Säure in mehr als dreifachem u. s. f. Es scheint, dass, wenn eine Flüssigkeit von einem Gase mehr absorbirt als eine andere Flüssigkeit, sie ihr in Bezug auf alle Gase überlegen ist, und dass ein Gas, welches sich in einer Flüssigkeit leichter löst als ein anderes, es in allen Flüssigkeiten thut. Leichtes Absorbiren und leichte Absorbirbarkeit wäre also eine besondere Eigenschaft der Substanzen. Doch giebt es Ausnahmen.

Bei festen Körpern kommt ausser der Substanz auch noch die äussere Beschaffenheit in Frage; das sogenannte Platinmohr (Platinpulver) kann das 250fache seines Volumens Sauerstoff absorbiren, wovon beim consistenten Platin keine Rede ist. Auch handelt es sich bei gepulverten Substanzen, wie schon bemerkt, nicht sowohl um Absorption als vielmehr um oberflächliche Adsorption. Indessen absorbirt consistentes Palladium bis zum 1000fachen seines Volumens an Wasserstoff, und auch Eisen vermag von diesem Gase ziemlich viel wirklich aufzunehmen.

Wenn mehrere Gase absorbirt werden, so sollen, entsprechend dem Henry'schen Gesetz, die absoluten Massen im Verhältniss der Partialdrucke stehen. Material zur hinreichenden Beurtheilung dieses Dalton'schen Gesetzes scheint nicht vorhanden zu sein.

Die Absorption in Flüssigkeiten, welche schon Lösungen sind, ist manchmal geringer als in den reinen Flüssigkeiten. So soll reines Wasser von 0° fast doppelt so viel Ammoniak absorbiren, als wenn es 25 Proc. Kali enthält, und dieses Verhältniss soll sich bei allen Temperaturen (bis 25°) wieder finden. Umgekehrt wird die Absorptionsfähigkeit gesteigert, wenn im Wasser salpetersaurer Kalk gelöst ist, und zwar um so mehr, je mehr solcher Kalk sich in Lösung befindet. Die folgende Zusammenstellung zeigt beides:

---

[1]) Vergl. auch Bohr in Wiedem. Ann., Bd. 62 (1897), S. 644 ff. und Bd. 68, S. 501.

t	B		
°C.	Wasser	Wasser + 11,25 Proc. Kali	Wasser + 25,25 Proc. Kali
0	90,00	72,00	49,59
8	72,75	57,00	37,49
16	59,75	46,00	28,72
24	49,50	37,25	21,90

	Wasser	Wasser + 28,4 Proc. salpetersaurer Kalk	Wasser + 59,0 Proc. salpetersaurer Kalk
0	90,00	96,25	104,50
8	72,75	78,50	84,75
16	59,75	65,00	70,50

Indessen spielen bei derartigen Absorptionen auch chemische Umsetzungen zwischen den Gasen und den gelösten Stoffen mit. Lösungen, welche Stoffe enthalten, die mit dem Gase keine chemische Veränderung eingehen, werden nur durch ihre Gegenwart auf die Absorption (verringernd) wirken, für sie wird also das Henry'sche Gesetz, innerhalb der diesem Gesetze überhaupt gesteckten Grenzen, Geltung haben. Wenn jedoch die gelösten Substanzen mit dem Gase chemische Verbindungen bilden, so wird ein Theil des absorbirten Gases hierzu verwendet und es wird im Allgemeinen mehr Gas absorbirt werden müssen, als dem Lösungsmittel entspricht, wobei zugleich auch Abweichung vom Henry'schen Gesetz stattfinden kann. Ostwald[1]) führt aus den Untersuchungen von Ssetschenow folgende Reihe von Natronsalzen an:

Natriumcarbonat, Na_2CO_3	Natriumoxalat, $Na_2C_2O_4$
Borax, $Na_2B_4O_7$	Natriumlactat, $NaC_3H_5O_3$
Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4	Natriumnitrat, $NaNO_3$
Natriumacetat, $NaC_2H_3O_2$	Chlornatrium, $NaCl$
Natriumcitrat, $Na_3C_6H_5O_7$	Natriumsulfat, Na_2SO_4

Die links stehenden Natriumsalze, in Wasser gelöst, vermehren die Absorptionsfähigkeit der Kohlensäure, wie der schon angeführte salpetersaure Kalk es für Ammoniak thut, indem sie Kohlensäure binden, und müssen sie aus diesem Grunde proportional ihrer Menge vermehren. Die rechts stehenden sind indifferent für Kohlensäure, sie

[1]) Ostwald, Stöchiometrie, 1891, S. 629.

verringern durch ihre Anwesenheit die Absorption, stören jedoch die Gesetze der Absorption nicht. Natriumoxalat vermittelt den Uebergang von der einen Gruppe der Natriumsalze zur anderen. Für chemisch auf das Gas nicht einwirkende Salzlösungen soll der Absorptionscoëfficient mit dem Salzgehalt durch die Formel verbunden sein [1])

$$\beta = \beta_0 e^{-\lambda x}.$$

x bedeutet den Salzgehalt, β_0 den Werth von β für die reine Flüssigkeit. Für $x = \infty$ wäre $\beta = 0$. Die Formel ist ganz plausibel, soll jedoch die Ergebnisse unmittelbarer Beobachtungen nicht vollständig darstellen.

Bemerkenswerth sind noch folgende Ermittelungen: Lösungen, welche äquivalente Mengen chemisch ähnlicher Salze enthalten, weisen nahezu gleiche Absorptionscoëfficienten auf. Bei äquivalenten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem Metall und verschiedenem Säureradical oder gleichem Radical und verschiedenem Metall folgen die Absorptionscoëfficienten unabhängig vom Metall bezw. dem Radical.

Auch die Zumischung von Flüssigkeit anderer Art bringt Veränderungen in der Absorptionsfähigkeit hervor. Das auffallendste Beispiel hierfür bieten die Mischungen von Alkohol und Wasser. Alkohol hat eine stärkere Absorptionsfähigkeit als Wasser, die Zumischung von Alkohol zu Wasser verringert aber die Absorptionsfähigkeit des Wassers zunächst. Späterhin nimmt sie selbstverständlich wieder zu, da sie zuletzt gleich der Absorptionsfähigkeit des Alkohols werden muss. Das Minimum der Absorptionsfähigkeit soll einem Gemisch von etwa 30 Proc. Alkohol zukommen. Ein ähnliches Verhältniss findet statt, wenn Schwefelsäure zu Wasser gemischt wird. Rein haben beide fast gleiche Absorptionsfähigkeit, gemischt jedoch zunächst eine geringere, als einer dieser Flüssigkeiten zukommt; das Minimum liegt bei der, bald noch zu erwähnenden Mischung, $H_2SO_4H_2O$.

Wir gehen zu den Mischungen von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten über. Flüssigkeiten können sich wie Gase in allen Verhältnissen mit einander mischen, oder nur in bestimmten Verhältnissen, oder überhaupt nicht. Beispiele sind: für den ersten Fall Wasser und Alkohol, Wasser und Schwefelsäure, für den zweiten Wasser und Aether, für den dritten Wasser und Quecksilber. Zu dem letzteren Fall bemerkt Herr Ostwald [2]), dass er nur in sehr wenigen Combinationen zutreffen dürfte. Denn da alle Gase sich in Flüssigkeiten lösen, werden es auch alle Dämpfe thun. Also wird jede Flüssigkeit jeden Dampf absorbiren, auch den derjenigen Flüssigkeit, mit welcher sie sich anscheinend nicht mischt. „Eine Lösung des Dampfes aber wäre von einer Lösung der Flüssigkeit selbst nicht zu

[1]) Stöchiometrie, S. 632.
[2]) Ebend., 1891, S. 635.

unterscheiden." Das letztere bezieht sich wohl nur auf gewisse Eigenschaften der Lösung, denn Herr Ostwald scheint ein gelöstes Gas innerhalb der Flüssigkeit nicht als Flüssigkeit zu betrachten. „Die absorbirten Gastheilchen bilden ebensowohl einen Bestandtheil der Flüssigkeit, wie die Molekeln dieser selbst, das absorbirte Gas ist aber nicht eine Flüssigkeit innerhalb des Lösungsmittels [1])." Und ich wüsste nicht, was man diesem entgegensetzen könnte. Der dritte Fall besteht vielleicht nur für die Mischung von Quecksilber mit anderen Flüssigkeiten unter normalen Verhältnissen.

Ueber Mischungen der ersten Art ist an dieser Stelle nichts zu sagen. Mischungen der zweiten Art hängen davon ab, welche Flüssigkeit man mit der anderen mischt. Wasser soll Aether im Verhältniss von 100 zu 9,5 lösen, aber Aether Wasser unter gewöhnlichen Umständen überhaupt nicht. Alkohol löst Schwefelkohlenstoff im Verhältniss von 100 zu 40, Schwefelkohlenstoff Alkohol nur im Verhältniss von 100 zu 7. Ferner [2]) „nimmt die Löslichkeit von Amylalkohol in Wasser mit wachsender Temperatur ab, die von Wasser in Amylalkohol dagegen zu", wobei eine Grenztemperatur vorhanden sein soll, oberhalb deren die gegenseitige Löslichkeit nach gleichem Gesetze sich ändert. Ueberhaupt ist die Löslichkeit von Flüssigkeiten in einander eine Function der Temperatur. Phenol löst sich mit wachsender Temperatur mehr und mehr in Wasser, oberhalb 80° C. ist es mit diesem in allen Verhältnissen mischbar, ähnlich verhalten sich Isobutylalkohol, Kresol, Anilin bei Temperaturen zwischen 115° und 125° (s. u.).

Für Flüssigkeiten, welche sich mit einander in allen Verhältnissen mischen, ist es gleichgültig, welche von ihnen das Lösungsmittel und welche das Gelöste ist. Für Flüssigkeiten, die es nicht thun, stellen wir die Löslichkeit der Componente B in A als Function der Temperatur graphisch dar, ebenso die der Componente A in B. Verschmelzen diese beiden Curven für gewisse Temperaturen vollständig mit einander, so werden sich die Flüssigkeiten für diese Temperaturen in allen Verhältnissen mischen. Schneiden sie sich nur in einem Punkte oder in mehreren Punkten, so wird vollständige Mischbarkeit nur für eine Temperatur oder für einzelne Temperaturen stattfinden. Kommen die Curven überhaupt nicht zusammen, so findet auch niemals vollständige Mischbarkeit statt.

Folgende Zahlen nach Alexejew [3]) stellen die Verhältnisse für Mischungen von Anilin, Phenol und Benzoësäure in Wasser dar:

---

[1]) l. c., S. 624.
[2]) Abascheff und Alexejew bei Ostwald, l. c., S. 638.
[3]) Wiedem. Ann., Bd. 28, S. 305 ff.

Anilin		Phenol		Benzoësäure	
Procentgehalt	Sättigungstemperatur °C.	Procentgehalt	Sättigungstemperatur °C.	Procentgehalt	Sättigungstemperatur °C.
3,11	16	7,12	1	3,04	64
3,58	55	10,02	45	4,12	79,5
5,25	77	15,31	60	8,28	102
14,11	142	26,15	67	12,20	109
21,01	156	28,55	67	25,01	115,5
36,87	164,5	36,7	67	35,98	115,5
74,06	157,5	48,86	65	49,44	114
84,03	137	61,15	53	61,77	107
93,96	68	71,97	20	69 40	99,5
94,57	39	—	—	78,80	81
95,02	25	—	—	—	—
95,42	8	—	—	—	—

Die Zahlen über dem mittleren Strich gehören der Löslichkeit für die betreffende Temperatur in Wasser je nach der Temperatur, die Zahlen unter diesem Strich geben die Löslichkeiten von Wasser in diesen Substanzen je nach der Temperatur. Zusammen stellen sie also je zwei Löslichkeitscurven dar, die bei Anilin in der Nähe von 165° oder 170°, bei Phenol in der von 67° oder 70°, bei Benzoësäure in der von 115° oder 120° verschmelzen, so dass in diesen Temperaturen Mischbarkeit in allen Verhältnissen stattfände. Die geringe Aenderung der Temperatur in der Umgebung der Grenztemperatur bei starker Aenderung der Löslichkeit thut dar, dass es sich hier in der That um ein Verschmelzen der Löslichkeitscurven, die ja auch Gleichgewichtscurven sind, handelt, nicht bloss um ein Durchschneiden. Der normale Verlauf scheint dabei zu sein, dass nach Ueberschreitung der Grenze die Temperatur wieder fällt. Es kommen jedoch auch Ausnahmen vor. Bei Lösungen von Di- und Triäthylamin in Wasser steigt die Temperatur nach Ueberschreitung der Grenze noch weiter. So beträgt bei Diäthylamin für die Lölichkeit 45,42 die Temperatur 134,5° und für die 62,35 nicht weniger, sondern mehr, 154°. Diese schwer zu deutende Thatsache war schon Gutherie bekannt und ist von Alexejew bestätigt worden [1]).

Van der Waals glaubt, dass ein Zusammentreffen und Verschmelzen der beiden Löslichkeitscurven immer stattfinden wird, wenn nur der Druck tief genug ist, unter dem die Lösung bewirkt

[1]) Siehe jedoch V. Rothmund in Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 26, S. 459 ff., der zu ganz anderen Ergebnissen gelangt ist.

wird. Er beruft sich auf folgende Versuche [1]). Nimmt man ein Gemenge von 9 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft, so ist dieses zunächst homogen. Bei 25° hat dieses Gemenge seine kritische Temperatur. Der kritische Druck ist 77,5 Atm. Es ist noch homogen. Erniedrigt man die Temperatur auf 23,5°, wobei der Druck auf 73 Atm. fällt, so findet eine Trennung in zwei Theile statt, das Gemenge wird also inhomogen. Steigert man aber nun den Druck bis 95 Atm., so wird das Gemenge wieder homogen. Entsprechend fand er das Wiedereintreten der Homogenität

bei:	23,5	20,4	19,2	2	°C.
unter dem Druck:	95	103	106	145	Atm.,

nachdem vorher Inhomogenität bestand. Van der Waals führt auch Versuche von Cailletet an mit einem Gemisch von 5 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft. Das Wiedereintreten der Homogenität fand statt

bei:	5,5	10	13	18	19	°C.
unter dem Druck:	132	124	120	113	110	Atm.

Der Druck nimmt mit fallender Temperatur zu. Er ist der Ansicht, dass letzteres Verhältniss nicht beliebig fortdauert, sondern dass der Druck bei einer gewissen Temperatur ein Maximum erreicht und dann mit weiter fallender Temperatur abnimmt. Die obigen Zahlen freilich sprechen nicht sehr dafür. Der genannte Forscher denkt sich nun den Vorgang etwa in folgender Weise verlaufen. CO_2 und Luft sei das Gemenge, erst bilden beide ein homogenes Gasgemisch, bei gewissem Druck und gewisser Temperatur zertheilt sich das Gemisch in zwei Theile, von denen der eine vorwiegend Kohlensäure, der andere vorwiegend Luft enthält. Steigert man den Druck, so löst sich mehr und mehr Kohlensäure in dem lufthaltigen Bestandtheil und mehr und mehr Luft in dem kohlensäurehaltigen, bis zuletzt jeder von beiden Bestandtheilen gleichviel Kohlensäure und Luft besitzt und das Ganze ein homogenes Gemisch giebt (vergl. auch S. 554). Er stellt den Satz auf:

„Alle Körper können sich mit einander mengen, sobald der Druck einen gewissen Werth übersteigt.“ Manchmal wird man sehr hohe Drucke, manchmal sehr niedrige Temperaturen anwenden müssen. Herr van der Waals scheint diese Ansicht später selbst etwas eingeschränkt zu haben, und bisher ist auch ein bestimmter Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit von Flüssigkeiten in einander nicht nachgewiesen.

Ob der Vorgang beim Mischen von Flüssigkeiten ein rein physikalischer ist, oder auch mit chemischen Bindungen verläuft, ist in vielen Fällen noch nicht entschieden. Mendelejeff giebt an, dass

[1]) Die Continuität u. s. f., 1899, Theil I, S. 153.

das Mischen von Schwefelsäure mit Wasser unter Bildung von Hydraten geschieht [1]). Man kennt nämlich sicher zwei Hydrate des Schwefeltrioxyds, nämlich die gewöhnliche Schwefelsäure H_2SO_4 und die hydratisirte Schwefelsäure $H_2SO_4H_2O$ (84,48 Proc. normales Hydrat und 15,52 Proc. Wasser). Da nun zwei solche Hydrate vorhanden sind, die sich beide ganz wie beständige Körper verhalten, da ferner ein Hydrat $H_2SO_4SO_3$, die Pyroschwefelsäure, existirt und alle diese Hydrate bei hoher Temperatur sich in SO_3 und H_2O zersetzen, so, schliesst Mendelejeff, „muss von SO_3 bis zu H_2O eine ununterbrochene Reihe von homogenen Körpern vorhanden sein, welche im flüssigen Zustande als Lösungen erscheinen werden". Die Existenz bestimmter Hydrate in der Reihe der Lösungen glaubt er an der Aenderung von Eigenschaften erkennen zu sollen. So nimmt der wahre Ausdehnungscoëfficient der Lösungen von H_2SO_4 bis zu einer Lösung $H_2SO_4H_2O$ ständig zu, von dieser Lösung ab jedoch nimmt er ab. Die Lösung $H_2SO_4H_2O$ hat sich also als besonderer Körper, als Hydrat, geltend gemacht (vergl. auch S. 460). In ähnlicher Weise wird auf ein weiteres Hydrat $H_2SO_4 2H_2O$ geschlossen, welches freilich nicht, wie die beiden vorgenannten Hydrate, im festen Zustande bekannt ist [2]). Und wiederum in gleicher Schlussweise würde sich ergeben, dass auch bei dem Mischen von Alkohol mit Wasser Hydratisirungen stattfinden, und zwar nach den Formeln $C_2H_6O + 6H_2O$ und $C_2H_6O + 3H_2O$; das erstere Hydrat würde einer Alkoholmischung von etwa 30, das zweite einer solchen von etwa 45 Gewichtsprocent entsprechen [3]).

Mischungen von festen Körpern und Flüssigkeiten werden besonders als Lösungen bezeichnet. Fast alle festen Körper lösen sich in der einen oder der anderen Flüssigkeit, namentlich Wasser löst fast alle Substanzen, selbst Metalle. Man hat die löslichen Körper in zwei Classen zu theilen, je nachdem sie sich gegen das Lösungsmittel indifferent verhalten oder Veränderungen erfahren. Die Veränderungen können darin bestehen, dass die Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Substanz sich chemisch binden, wie Zink sich in Schwefelsäure lösen und dabei Zinksulfat bilden kann. Die Flüssigkeit enthält dann eben nicht mehr den betreffenden Stoff in Lösung, sondern eine chemische Verbindung desselben. Die zweite Veränderung besteht in einer Zertheilung der Molekeln des betreffenden Stoffes ohne chemische Anlagerung an andere Molekeln, also in einer Dissociirung. Diese Dissociirung kann so vor sich gehen, dass die Molekeln in indifferente Theile gespalten werden oder in ihre Ionen, sie ist im letzteren

[1]) Grundlagen der Chemie, 1891, S. 921 ff.

[2]) Sogar noch auf so wasserreiche Hydrate wie $H_2SO_4 6H_2O$ oder gar $H_2SO_4 150H_2O$.

[3]) Dupré, Phil. Trans., 1869, S. 591 ff.

Falle eine Ionisirung der Molekeln. Lösung unter gänzlicher Indifferenz des Lösungsmittels gegen die gelöste Substanz kann daran erkannt werden, dass die Zahl der in der Lösung enthaltenen Molekeln ebenso gross ist, wie die Zahl der von der Substanz abgelösten Molekeln. Lösungen dissociirbarer Stoffe enthalten dagegen mehr Molekeln, als von der Substanz abgelöst sind, jedoch selbstverständlich von kleinerem Gewicht. Ob Lösung jemals ganz und gar ohne Dissociirung vor sich geht, ist nicht sicher, ebenso wenig wie, ob Lösungen bestehen, in denen alle Molekeln der gelösten Substanz dissociirt sind. Man kann also im Allgemeinen nur nach dem Grade der Dissociirung urtheilen. Dieser Grad der Dissociirung hängt aber ab von der Natur des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels, sodann auch von äusseren Umständen, Temperatur und Druck, und endlich auch von der Zahl bereits gelöster Molekeln, also von der Concentration.

Hinsichtlich des Einflusses der Natur des Lösungsmittels ist es bekannt, dass namentlich Wasser die Neigung hat, auf die gelösten Stoffe dissociirend zu wirken. Herr Brühl[1]), der über „die Rolle der Medien im Lösungsvorgange" eine ausgedehnte Untersuchung angestellt hat, spricht zunächst die Vermuthung aus, dass überhaupt alle Lösungsmittel, welche einen Grundstoff enthalten, der polyvalent ist, auch gute Ionisatoren sind, sich also wie Wasser verhalten. Im Wasser ist es der Sauerstoff, der als potentiell tetravalent die Dissociirung einleiten und erhalten soll, indem er in Verbindung mit H_2 noch chemische Affinität frei hat. Im verflüssigten Ammoniak, der „eine enorme dissociirende Kraft besitzt", spielt der darin fünfwerthige Stickstoff die gleiche Rolle, wie im Wasser der Sauerstoff. Aehnlich soll das Arsen im Arsentrichlorür als Ionisator wirken. Indessen tritt die ionisirende Wirkung nicht in allen Fällen ein, denn nun kommt auch die Natur des gelösten Stoffes in Betracht. Wie an anderer Stelle hervorzuheben sein wird, erkennt man die ionisirende Wirkung daran, dass die Lösung den Strom elektrolytisch leitet. Nun zeigt sich, dass beispielsweise $SnCl_4$, $SbCl_3$, $HgCl_2$, in $AsCl_3$ gelöst, nicht leiteten, die Stoffe wurden also in $AsCl_3$ nicht ionisirt (oder wenigstens nicht in ausreichendem Maasse ionisirt), wohl aber ist dieses der Fall bei anderen Substanzen. Das Lösungsmittel verhält sich verschieden je nach der Natur des zu lösenden Stoffes. Es kommt vor, dass verschiedene Stoffe in einem Lösungsmittel sich fast gleich verhalten, wie Fe_2Cl_3 und $SbCl_3$ in Methylalkohol, in einem anderen aber ganz verschieden, wie die gleichen Salze in Aceton.

Die Verhältnisse liegen also sehr complicirt und ein absolutes Maass für die ionisirende Kraft eines Lösungsmittels giebt es nicht, da diese Kraft ganz verschieden sein kann für verschiedene Substanzen und für gleiche Gruppen nicht einmal Proportionalität hin-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 30, S. 1 ff.

sichtlich verschiedener Lösungsmittel vorhanden ist, selbst wenn man von den ausserdem noch störend eingreifenden chemischen Einwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz absieht. In letzterer Beziehung kommt es nicht einmal auf Verbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz an, sondern es sollen auch intramolekulare Umlagerungen in der gelösten Substanz stattfinden, wodurch diese, ohne ihre chemische Zusammensetzung zu ändern, in eine andere Form übergeht. So hat Herr Brühl gefunden, dass manche Stoffe in Lösungen in Formen erscheinen, in Formen sich umwandeln, die sie ausserhalb der Lösung nur unter bestimmten Bedingungen annehmen.

Er führt als Beispiel einen ungesättigten Alkohol an von der Form $R_2C{=}CROH$, der durch Erwärmen sich in die Form $R_2CH{-}CR{=}O$ umlagert, dieses aber in Lösungen auch ohne Erwärmen thut. Die Auseinanderziehung der Molekeln durch das Lösungsmittel würde hier wie die durch Erwärmen stattfindende wirken. Geprüft hat Herr Brühl seine Ansicht durch Untersuchung der optischen Verhältnisse einer solchen Substanz in ihren beiden Formen und in der Lösung. Zeichnet man die Form, welche frei existirt, durch α, die andere, die durch Umlagerung entsteht, durch β aus, so waren die Molekularrefractionen für die Strahlen H_α, Na und betrug die Molekulardispersion für die Strahlen H_γ und H_α, Grössen, die durch $\mathfrak{R}_\alpha$, $\mathfrak{R}_{Na}$, $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ bezeichnet werden:

für homogenes	α-mesityloxyoxalsaures Aethyl	56,20	57,11	7,31,
„ „	β-mesityloxyoxalsaures Aethyl	50,04	50,35	1,09.

Die Unterschiede betragen 6,16; 6,76; 6,22. Löste man nun die α-Substanz in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Bromnaphtalin, so blieben die optischen Constanten selbst nach dreimonatlichem Stehen der Lösung fast unverändert. Ward aber Aethylalkohol oder Methylalkohol als Lösungsmittel benutzt, so fielen die optischen Constanten allmählich und näherten sich sehr stark denen der β-Substanz. Nach 80 Tagen waren die Unterschiede fast auf ein Drittel ihres Werthes gesunken. Es trat also in diesen Lösungsmitteln eine Umlagerung der α-Form in die β-Form ein.

Wie dem aber auch sei, es wird sich wenig dagegen einwenden lassen, wenn man bei der Lösung folgende Wirkungen des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz und dieser gelösten Substanz auf das Lösungsmittel annimmt:

1. Auseinanderziehen der Molekeln zu grösseren Abständen,
2. Dissociirung, bezw. Ionisirung der Molekeln,
3. Innere Umlagerung der Atome in den Molekeln,
4. Chemische Umsetzung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz.

Alle vier Wirkungen können neben einander hergehen und keine braucht die ganzen Substanzen zu betreffen. Sie können sich auch in ganz verschiedenen Zeitabschnitten abspielen.

Im Allgemeinen lösen sich in einander besonders leicht Substanzen, welche chemisch analog sind. So in Wasser Hydroxylverbindungen, selbst solcher Stoffe, die für sich in Wasser nicht löslich sind, wobei die Löslichkeit um so grösser wird, je mehr der Kohlenstoffgehalt gegenüber dem übrigen Theile zurücktritt. C_6H_6, Benzol, ist in Wasser nicht löslich, wohl aber schon $C_6H(OH)$, Phenol, noch mehr $C_6H_4(OH)_2$, Hydrochinon, und zuletzt $C_6H_3(OH)_3$ in beinahe allen Verhältnissen. Alkohol löst vornehmlich die ihm analogen anderen Alkohole, und Essigsäure die organischen Säuren. Ebenso Benzol die Kohlenwasserstoffe. Andererseits ist Aethylalkohol mit Wasser in allen Verhältnissen löslich, ebenso Methyl- und Propylalkohol; nicht mehr so stark Butylalkohol, wenig noch Amylalkohol und gar nicht mehr Hexylalkohol. Dieses weist den Einfluss steigenden Kohlenstoffgehaltes nach. Die hier angeführten Beispiele betreffen sämmtlich indifferente Stoffe, die also in der Lösung keine Aenderungen, namentlich keine Dissociationen erfahren. Für solche Stoffe sollen nach Carnelley und A. Thomsen noch die Regeln gelten, dass die Löslichkeit der Isomeren proportional geht deren Schmelztemperatur, die leichtest schmelzenden sind die leichtest löslichen; gleiches soll bei isomeren Säuren auch für ihre Salze stattfinden. Die Reihe der Löslichkeiten isomerer Verbindungen soll auch von der Natur des Lösungsmittels unabhängig sein. Sie führen als Beispiel an, dass das Löslichkeitsverhältniss zwischen *m*- und *p*-Nitroanilin in 13 verschiedenen Lösungsmitteln nur zwischen 1,15 und 1,48 schwankte. Endlich soll in homologen Reihen die Löslichkeit der Verbindungen mit paarer Anzahl von Kohlenstoffatomen gering, die der Verbindungen mit unpaarer Anzahl gross sein. Regeln über die Löslichkeit der Elektrolyte haben sich, trotz vielfacher Versuche dazu, nicht aufstellen lassen. Man weiss nur, dass in dieser Hinsicht die grössten Unterschiede bestehen.

Auf die Löslichkeit von Einfluss sind vor allem Druck und Temperatur. Die Lösung ist nämlich ein Vorgang ganz analog dem der Verdampfung flüssiger oder der Verflüchtigung fester Substanzen oder dem Schmelzen fester Substanzen. Ein fester Körper für sich verdunstet, indem Molekeln von seiner Oberfläche in den Raum über ihm hineingestossen werden. Der Dampfdruck ist constant, sobald ebenso viele Molekeln von ihm fortfliegen, als aus dem Dampf zu ihm zurückgelangen. Gleiches findet nun auch statt, wenn der Körper nicht an einen freien oder an einen mit einem Gas angefüllten Raum stösst, sondern an eine Flüssigkeit. Theilchen von seiner Oberfläche werden in diese Flüssigkeit gestossen, ebenso Theilchen aus der Flüssigkeit in

seine Substanz. Zugleich kehren in die Flüssigkeit gestossene Theilchen der festen Substanz zu dieser und in den festen Körper gestossene Theilchen der Flüssigkeit in letztere zurück. Gleichgewicht, also Aufhören des Lösungsvorganges, tritt ein, sobald zum festen Körper so viele feste und flüssige Molekeln fliegen, als von ihm feste und flüssige Molekeln fortgestossen werden. Das Gleichgewicht ist ein dynamisches und entspricht ganz dem bei Verdampfung und Verdunstung. Den Einfluss von Druck und Temperatur auf die Löslichkeit können wir hiernach thermodynamisch verfolgen (S. 503 ff.). Doch führe ich hier zunächst einige experimentelle Ergebnisse an. Die Löslichkeit von Chlornatrium in Wasser nimmt mit wachsendem Druck zu, ebenso die von Kaliumsulfat; dagegen nimmt sie ab für Natriumsulfat. Mit wachsender Temperatur nimmt die Löslichkeit in der Regel zu. Wir haben:

Druck	Temperatur					
	0°	9°	15°	20°	25°	30°
	Löslichkeit					
	Chlornatrium					
1	35,59	35,72	35,70	35,78	35,81	36,01
20	35,79	35,84	35,84	35,82	35,95	36,10
40	35,95	—	35,87	—	—	—
	Kaliumsulfat					
1	7,31	—	10,19	—	—	—
20	7,68	—	10,43	—	—	—
30	7,69	—	—	—	—	—
	Natriumsulfat					
1	4,60	—	12,76	—	—	—
20	4,74	—	11,88	—	—	—
30	—	—	11,77	—	—	—
40	—	—	11,53	—	—	—

Die Löslichkeitszahlen geben die jeweilige Salzmenge in 100 Thln. Wasser. Der Einfluss des Druckes wird geringer mit wachsender Temperatur. Das Umgekehrte findet ebenfalls statt. Für die Abhängigkeit von der Temperatur führe ich die Verhältnisse bei der Lösung von Rohrzucker in Wasser an [1]). Es ist

bei	0	5	10	15	20	25	30	35	40	°C.
die Löslichkeit:	64,7	65,0	65,5	66,0	66,5	67,2	68,0	68,8	69,8	Proc.

bei	45	50	55	60	65	°C.
die Löslichkeit:	70,8	71,8	72,8	74,0	75,0	Proc.

[1]) Plato, Wissenschaftliche Abhandlungen der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission, Heft II (1900), S. 38 ff.

Herr A. Herzfeld stellt diese Löslichkeit y dar durch eine Formel

$$y = 64{,}1835 + 0{,}134\,77\,t^2 + 0{,}000\,530\,7\,t^4.$$

Die Löslichkeit wächst also, wie auch die vorgeführten Zahlen andeuten, stärker an als die Temperatur. Indessen giebt es auch Fälle, in denen die Löslichkeit mit wachsender Temperatur abnimmt, und andererseits kommt es vor, dass sie erst zunimmt und dann wieder abnimmt. Letzteres findet z. B. statt bei einer grossen Zahl von Sulfaten, so bei $CuSO_4$, wo bis 130° etwa die Löslichkeit anwächst und dann wieder fällt; bei $MnSO_4$ beginnt das Fallen bereits bei 55°. Vielfach ist die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur eine sehr complicirte, wie bei Calciumsulfat. Herr Nordenskiöld[1]) setzte für diejenigen Fälle, in denen die Löslichkeit mit wachsender Temperatur anwächst, und zwar stärker als die Temperatur steigt, die Löslichkeit proportional der schon gelösten Menge und dem Temperaturanstieg, also

$$dy = b\,y\,dt,$$

woraus folgt $\log y = a + bt$. Diese Formel wird noch erweitert zu

$$\log y = a + bt + ct^2$$

und hat sich als sehr brauchbar erwiesen. a und c hat Nordenskiöld stets negativ, b stets positiv gefunden. Die beobachteten Werthe von y stimmen im Allgemeinen mit den berechneten Werthen gut überein. Aber die Ausgangsformel ist mir nicht recht verständlich, man sollte eine Hypothese erwarten, dass die Löslichkeit mit wachsendem Gehalt an gelöster Substanz abnimmt, nicht zunimmt.

Mit dem Ansteigen der Löslichkeit mit wachsender Temperatur in Zusammenhang steht, dass man Lösungen auch zu übersättigen vermag. So kann man im obigen Falle eine Lösung von 75 Proc. Zuckergehalt, die also erst bei 65° C. herzustellen wäre, nachdem sie erlangt ist, noch bei 15° flüssig erhalten[2]). Uebersättigte Lösungen entsprechen unterkühlten Flüssigkeiten, sie werden also auch wie diese durch Hinzufügung einer festen Phase in den festen Zustand (s. u.) gebracht. Die Aufhebung der Uebersättigung kann rasch oder auch sehr langsam vor sich gehen, letzteres z. B. bei Eisenchloridhydrat. Manche Lösungen sind leicht zu übersättigen, andere schwer. Ausser der schon erwähnten Zuckerlösung können wir zu den ersteren noch rechnen Lösungen von Glaubersalz, Alaun, Magnesiumsulfat u. a. Schwer zu übersättigen sind Lösungen von Kaliumnitrat und Salmiak.

Wird die Uebersättigung aufgehoben, so scheidet sich allmählich so viel gelöster Stoff aus, bis eine den Umständen entsprechende Lösung erzielt ist. Nicht immer scheidet sich dabei der Stoff in gleicher Zusammensetzung aus, wie er gelöst wurde, z. B. krystallisirt

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 136, S. 309.
[2]) Plato, l. c., S. 39.

aus übersättigter wässeriger Glaubersalzlösung nicht $Na_2SO_4 + 10H_2O$ aus, sondern $Na_2SO_4 + 7H_2O$, es findet also in der Lösung ein Verlust an Natriumsulfat und eine Anreicherung an Wasser statt. Auch kommt es darauf an, in welcher Weise die Uebersättigung aufgehoben wird. Je nach Benutzung des einen oder anderen die Uebersättigung aufhaltenden festen Stoffes kann sich eine oder eine andere Substanz ausscheiden, z. B. aus Lösungen traubensauren Natron-Ammoniaks rechts oder links drehendes weinsaures Salz, aus Lösungen von Nickelsulfat ein oder ein anderes Hydrat [1]).

Eine Lösung kann auch mehrere Stoffe gelöst enthalten, wofür ein classisches Beispiel das Wasser der Meere und Seen ist. Das des Todten Meeres z. B. weist auf die Chlorverbindungen von Natrium, Magnesium, Calcium, Kalium, Mangan, Eisen, Aluminium, ferner Bromverbindungen, Ammoniak, schwefelsauren Kalk, Kieselsäure u. s. f. Meist stören sich die verschiedenen Stoffe in ihrer Löslichkeit. Manche Stoffe verdrängen sich gegenseitig aus wässerigen Lösungen, so nach Rüdorff KNO_3 und NH_4NO_3, $Ba(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$, K_2SO_4 und $CuSO_4$ u. s. f. In anderen Fällen löst sich einer oder der andere Stoff, oder lösen sich sogar beide Stoffe weniger, als der Löslichkeit der einzelnen Stoffe entspricht, so $NaNO_3$ und NH_4NO_3, wo $NaNO_3$ sich weniger, NH_4NO_3 sich stärker löst, ferner NH_4Cl und NH_4NO_3, wo beide sich weniger lösen als sie es einzeln thun.

Hier spielt hauptsächlich das chemische Verhältniss der gelösten Stoffe zu einander und zur Lösung des einen oder anderen Stoffes eine Rolle. Ganz indifferente Stoffe werden sich zusammen in der Lösung nicht anders verhalten, als sie es einzeln thun. Können aber z. B. zwei Stoffe ein Doppelsalz bilden, und tritt diese Doppelsalzbildung thatsächlich ein, so enthält die Lösung eben auch das Doppelsalz, oder es scheidet sich das Doppelsalz aus, und dann erscheint die Lösung mit Bezug auf das eine oder andere Salz ärmer, als ob ein Salz durch das andere verdrängt worden wäre. Wir haben einen solchen Fall, der noch durch Bildung von Mischkrystallen complicirt war, schon betrachtet (S. 340). Ostwald führt einen Versuch an, aus dem erhellt, dass die „Verdrängung“ von Stoffen durch solche Doppelsalzbildung nicht bis zur wirklichen vollständigen Ausfällung dieser Stoffe geht [2]). Es wurde eine gesättigte Kupfersulfatlösung hergestellt. Indem man Ammoniumsulfat nach und nach hinzufügte, wurde die Lösung durch Ausscheiden eines Doppelsalzes immer ärmer an Kupfer. Als jedoch der Ausfall an Kupfer eine bestimmte Höhe erreicht hatte, brachte weiteres Ammoniumsulfat keine Aenderung mehr hervor. Die Doppelsalzbildung kann beide Stoffe ganz aufzehren oder jeden Stoff nur zum

[1]) Ostwald, l. c., S. 1038.
[2]) Ostwald, l. c., S. 1078.

Theil; sind die Stoffe A, B und bedeutet (AB) das Doppelsalz, so können wir also folgende Fälle haben:

A, B in Lösung, (AB) fest,
A, B, (AB) in Lösung, (AB) fest,
A, B, (AB) in Lösung,
(AB) in Lösung.

Ausserdem kann noch eines der A, B in der Lösung verschwinden. Alle diese Fälle sind beobachtet und richten sich ganz nach den Mengenverhältnissen und den übrigen Umständen [1]).

Die Löslichkeit von Salzen ist auch beeinflusst durch die Gegenwart ihrer Säuren, Salzsäure z. B fällt aus einer Lösung des Baryumchlorids soviel von diesem Stoff aus, als ihrem Chlorgehalt entspricht, und tritt an dessen Stelle, so dass die Summe der Aequivalente von Chlorid und Salzsäure constant bleibt. Gleiches gilt für Salpetersäure in Bezug auf salpetersaure Salze. Doch gilt der Satz in beiden Fällen nur annähernd, und für Kaliumnitrat und Salpetersäure zum Beispiel gar nicht.

Endlich ist zu bemerken, dass Substanzen aus Lösungen ausfallen, wenn zu den Lösungen Flüssigkeiten hinzugefügt werden, in denen sie sich gar nicht oder nur schwer lösen, z. B. Bleiverbindungen aus Schwefelsäure, wenn Wasser hinzugefügt wird. So sinkt die Löslichkeit des Wassers für KCl, $NaCl$ und eine grosse Reihe anderer Substanzen, wenn es mit Alkohol gemischt wird. 80 proc. Branntwein löst kaum $^1/_{50}$ von derjenigen Menge KCl auf, welche Wasser für sich aufzulösen vermag; von $MnSO_4$, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und wovon Wasser mehr als die Hälfte seines Volumens aufzunehmen vermag, sogar überhaupt nichts. Die Abnahme der Löslichkeit ist, wie man sieht, viel grösser als die Abnahme an Wassergehalt.

Der gleiche Stoff kann sich in Flüssigkeiten lösen, die selbst sich mit einander nicht mischen. Schüttelt man zwei solche Flüssigkeiten, von denen eine einen Stoff gelöst enthält, so vertheilt sich dieser in beiden nach bestimmtem Verhältniss. Dieses Verhältniss, für gleiche Volumina beider Flüssigkeiten gerechnet, heisst Theilungscoëffcient. Bernsteinsäure in Wasser gelöst und mit Aether geschüttelt, vertheilte sich zwischen Wasser und Aether. Maass man die Mengen Barytwasser, welche alsdann zur Neutralisirung der Säure in der Wasser- und der Aetherlösung erforderlich war, so standen diese immer im Verhältniss von 6 zu 1; 6 wäre also der Theilungscoëfficent für diesen Fall. Indessen hängt dieser Coëfficient von der Temperatur ab und von der Concentration. War die Menge Bernsteinsäure in 100 ccm Wasser 5,59 g, so betrug sie nach der Durchschüttelung im Wasser 4,86,

[1]) Vergl. auch Rüdorff in Wiedem. Ann., Bd. 25, S. 626 ff.

im Aether 0,73, der Theilungscoëfficient war also 6,6. Wenn jedoch im Wasser nur 0,286 g gelöst waren, kam nach der Durchschüttelung auf Wasser 0,24, auf Aether 0,046, der Theilungscoëfficient findet sich also zu 5,2. Er nimmt hier ab mit fallender Concentration. In anderen Fällen nimmt er zu mit steigender Verdünnung, so für Oxalsäure, Aepfelsäure, Essigsäure u. s. f. In verdünnten Lösungen mehrerer Stoffe sollen die Theilungscoëfficienten so sein, als ob jeder Stoff für sich allein vorhanden wäre [1]). Der Theilungscoëfficient kann unter Umständen so gross sein, dass einer Lösung der ganze gelöste Stoff durch ein anderes Lösungsmittel entzogen zu werden vermag; so Alkaloide einer wässerigen Lösung durch Schütteln mit Chloroform; Jod und Brom, gleichfalls einer wässerigen Lösung, durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff u. s. f. Herr Ostwald schliesst noch, dass der Theilungscoëfficient „eines in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten gelösten Gases gleich dem Verhältniss der Absorptionscoëfficienten des Gases in den beiden Flüssigkeiten ist".

Amalgame verhalten sich wesentlich wie andere Lösungen.

Die letzten Mischungen oder Lösungen, die hier zu betrachten wären, sind die festen, die auch als Legirungen bezeichnet werden. Ueber diese ist nicht viel bekannt. Bei den Legirungen in den verschiedenen Eisen- und Stahlsorten betrachtet Herr Benedicks [2]) die grössere oder geringere Löslichkeit der verschiedenen dem Eisen zugefügten Stoffe, wie Kohlenstoff, Wolfram, Chrom, als für die Härte bestimmend. Er setzt nach anderen Forschern die Härte von Substanzen überhaupt als proportional dem Verhältniss der Dichte zum Atomgewicht, welches Verhältniss als Atomconcentration bezeichnet wird. So hat Kalium mit einer Atomconcentration von 0,023 nur eine Härte von 0,023, dagegen Mangan mit einer Atomconcentration von 0,146 eine Härte von ebenfalls 0,146.

Die obige Annahme entspricht der Avogadro'schen Regel, wonach der Druck eines Gases proportional der Molekelzahl wächst. Die Härte wird also einem Drucke äquivalent gesetzt. Dieser Druck nun soll sich wie der osmotische Druck in flüssigen Lösungen vermehren, sowie ein fester Stoff eine in ihm lösliche Substanz aufnimmt, und es wird einfach als Regel aufgestellt, dass die Härte der festen Lösungen (Legirungen) mit Zunahme des osmotischen Druckes wächst.

Nicht alle Legirungen sind physikalische Mischungen, manche müssen als chemische Verbindungen aufgefasst werden, wie $ZnSb_2$, Zn_4Ag, Zn_2Cu, $SnAg_4$, $SnCu_3$ und wohl auch einige Legirungen des Eisens mit Kohle [3]). Dieses hat man in ähnlicher Weise geschlossen, wie bei den flüssigen Lösungen auf Hydrate u. s. f. (S. 442). Die

[1]) Berthelot bei Ostwald, Stöchiometrie, 1891, S. 809 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 36, S. 529 ff.

[3]) Literatur bei Herschkowitsch, Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 27, S. 123 ff.

Legirungen von Metallen wenigstens entstehen, indem ein homogenes flüssiges Gemisch von Metallen sich bis zum Erstarren abkühlt, falls nicht beim Erstarren Trennen der Metalle stattfindet. Das Gleichgewicht der flüssigen Lösung setzt sich also dann in den festen Zustand fort. Doch sind selbstverständlich auch Uebergänge möglich, indem das Gleichgewicht nur für bestimmte Mengenverhältnisse bewahrt bleibt. Es kann dann beim Erstarren ein Gemenge der Metalle zugleich mit einer Legirung entstehen. Der Uebergang aus dem flüssigen Zustande in den festen ist also entscheidend, hierüber ist aber von vornherein nichts auszusagen, wenngleich jetzt festzustehen scheint, dass auch hier die Lehren der Thermodynamik Anwendung zu finden haben, worauf später zurückzukommen ist (S. 579).

75. Zustandsgleichung und Concentration.

Es bestehe ein Gemisch oder eine Lösung aus zwei Bestandtheilen, die den betreffenden Raum beide völlig gleichartig ausfüllen. Es sind damit Dissociationen zunächst ausgeschlossen, da dann mindestens drei Bestandtheile in Frage kommen. Wir gehen wieder vom Virialprincip aus und betrachten das innere Virial. Dieses ist nach den Angaben auf Seite 45 des ersten Bandes dieses Werkes:

1) $$V_i = -\frac{1}{2}\sum(X_i x + Y_i y + Z_i z).$$

Der Ausdruck zerfällt zunächst in zwei Theile für jeden der beiden Bestandtheile; jeder dieser Theile giebt abermals zwei Theile nach den Kräften, die der Bestandtheil auf sich selbst ausübt oder vom anderen Bestandtheil erfährt. Hiernach haben wir

2) $$\begin{aligned} V_i = &-\frac{1}{2}\sum{}'\left(X_i^{11} x' + Y_i^{11} y' + Z_i^{11} z'\right) \\ &-\frac{1}{2}\sum{}'\left(X_i^{12} x' + Y_i^{12} y' + Z_i^{12} z'\right) \\ &-\frac{1}{2}\sum{}''\left(X_i^{22} x'' + Y_i^{22} y'' + Z_i^{22} z''\right) \\ &-\frac{1}{2}\sum{}''\left(X_i^{21} x'' + Y_i^{21} y'' + Z_i^{21} z''\right). \end{aligned}$$

X_i^{11}, Y_i^{11}, Z_i^{11} sind die Componenten der Kraftwirkung der Molekeln des ersten Bestandtheils auf einander, ebenso X_i^{22}, Y_i^{22}, Z_i^{22} die der Molekeln des zweiten Bestandtheils auf einander, X_i^{12}, Y_i^{12}, Z_i^{12} bedeuten die Componenten der Kraftwirkung der Molekeln des zweiten Bestandtheils auf

die des ersten, X_i^{21}, Y_i^{21}, Z_i^{21} die der Kraftwirkung der Molekeln des ersten Bestandtheils auf die des zweiten. Endlich bedeuten x', y', z' die Coordinaten einer Molekel des ersten Bestandtheils, x'', y'', z'' die einer Molekel des zweiten Bestandtheils; Σ' giebt eine Summe über alle Molekeln des ersten, Σ'' eine solche über alle Molekeln des zweiten Bestandtheils. Sind $\left(X_i^{12}\right)$, $\left(Y_i^{12}\right)$, $\left(Z_i^{12}\right)$ die den $X_i^{12}\ldots$ entsprechenden Componenten der Wirkung einer Molekel des zweiten Bestandtheils auf eine Molekel des ersten, so haben wir

$$X_i^{12} = \sum''\left(X_i^{12}\right),\ Y_i^{12} = \sum''\left(Y_i^{12}\right),\ Z_i^{12} = \sum''\left(Z_i^{12}\right)$$

und analog

$$X_i^{21} = \sum'\left(X_i^{21}\right),\ Y_i^{21} = \sum'\left(Y_i^{21}\right),\ Z_i^{21} = \sum'\left(Z_i^{21}\right).$$

Zugleich muss sein

$$\left(X_i^{12}\right) = -\left(X_i^{21}\right),\ \left(Y_i^{12}\right) = -\left(Y_i^{21}\right),\ \left(Z_i^{12}\right) = -\left(Z_i^{21}\right).$$

Trotz dieser Beziehungen lassen sich die zweite und vierte Summe im Allgemeinen nicht zu einer Summe vereinigen, weil die Molekelzahlen der beiden Bestandtheile ganz verschieden sein können. Da indessen noch so kleine Theile des Gemisches bezw. der Lösung homogen sein sollen, müssen sich auch überall b e i d e Bestandtheile vorfinden, wenn auch in verschiedener durchschnittlicher Dichte. Verfahren wir also bei der Berechnung so, als ob jeder der beiden Bestandtheile den ganzen Raum v, den ihr Gemisch einnimmt, continuirlich mit der Dichte ϱ_1 bezw. ϱ_2 ausfüllt, so haben wir ganz so wie früher (Bd. I, S. 72):

$$R\vartheta = +\frac{3}{4}pv + \frac{3}{4}\left(\overline{K}v - \frac{1}{2}\overline{H}S + \frac{1}{2}H'S'\right) + A.$$

Aber hierin ist zunächst

$$3_1)\quad \overline{K} = \varrho_1\varrho_1(K^{11}) + \varrho_1\varrho_2(K^{12}) + \varrho_2\varrho_1(K^{21}) + \varrho_2\varrho_2(K^{22}),$$

$$4_1)\quad \overline{H} = \varrho_1\varrho_1(H^{11}) + \varrho_1\varrho_2(H^{12}) + \varrho_2\varrho_1(H^{21}) + \varrho_2\varrho_2(H^{22}),$$

oder indem man

$$5)\quad \begin{cases} K^{11} = K', & K^{22} = K'', & K^{12} + K^{21} = 2K^0; \\ H^{11} = H', & H^{22} = H'', & H^{12} + H^{21} = 2H^0 \end{cases}$$

setzt,

$$3_2)\quad \overline{K} = \varrho_1^2(K') + 2\varrho_1\varrho_2(K^0) + \varrho_2^2(K''),$$

$$4_2)\quad \overline{H} = \varrho_1^2(H') + 2\varrho_1\varrho_2(H^0) + \varrho_2^2(H'').$$

Diese Darstellung der Capillaritätscoëfficienten rührt, wenn auch nicht vollständig in dieser Form, von Poisson her [1]), sie ist später allgemein angenommen worden, auch von van der Waals [2]). Es war aber Poisson bereits bekannt, dass sie nicht immer genügt, der Erfahrung über die Capillarität von Mischungen zu entsprechen, worüber im nächsten Abschnitt.

Die Grösse A entspricht dem Stossvirial. In der einfachsten Gestalt war der Ausdruck für einen einheitlichen Körper $A = -\frac{b\vartheta\overline{\omega}m}{v}$ und es bedeutete darin $\overline{\omega}$ ein Achtel von dem Volumen der Wirkungssphären aller Molekeln (Bd. I, S. 377) und m die Masse einer Molekel. Wenn zwei Bestandtheile vorhanden sind, geschehen die Stösse zwischen Molekeln gleicher Art und zwischen Molekeln ungleicher Art. A besteht alsdann aus drei Theilen, die dem Obigen entsprechend zunächst mit A^{11}, A^{22}, A^{12} bezeichnet werden können.

Indem die Grössen N, m, α, $\overline{u^2}$ für die beiden Bestandtheile ausgezeichnet werden durch die Indices 1, 2, wird zunächst nach Formel 13_2), Seite 61 des ersten Bandes, unter Fortlassung des Gliedes, welches von der Deformation der Molekeln beim Zusammenstoss herrührt, und indem $N_1 + N_2 = N$ gesetzt wird:

$$A^{11} = -\frac{8\pi}{3vN} m_1 \alpha_1^3 N_1^2 \overline{u_1^2}, \quad A_{22} = -\frac{8\pi}{3vN} m_2 \alpha_2^3 N_2^2 \overline{u_2^2}.$$

A^{12} erhalten wir in gleicher Rechnung wie A^{11}, A^{22}, wenn in Gleichung 10_f), Seite 60 des ersten Bandes, nach bekannten Lehren statt mU' gesetzt wird $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} U'$ und statt α ein Mittelwerth $\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$. Hiernach wird, wie Herr Lorentz bewiesen hat [3])

$$A^{12} = -\frac{8\pi}{3v} 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{N_1 N_2}{N} \left(\overline{u_1^2} + \overline{u_2^2}\right) \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}\right)^3.$$

Zusammen haben wir

$$6_1) \qquad A = -\frac{8\pi}{3vN} \left[N_1^2 \alpha_1^3 \left(m_1 \overline{u_1^2}\right) + N_2^2 \alpha_2^3 \left(m_2 \overline{u_2^2}\right) \right.$$
$$\left. + 2 N_1 N_2 \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}\right)^3 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \left(m_1 \overline{u_1^2}\right) + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \left(m_2 \overline{u_2^2}\right) \right) \right].$$

Wir nehmen jetzt an, dass $m_1 \overline{u_1^2}$ und $m_2 \overline{u_2^2}$ beide proportional sind der absoluten Temperatur, setzen also

---

[1]) Nouvelle Théorie de l'action capillaire.

[2]) Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes (1900), 2. Theil, S. 3.

[3]) Wiedem. Ann., Bd. 12, S. 133 ff.

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{u_1^2} = R_1 \vartheta, \quad \frac{1}{2} m_2 \overline{u_2^2} = R_2 \vartheta$$

und bekommen so

$$6_2) \quad A = -2 \frac{8\pi\vartheta}{3vN} \left[R_1 N_1^2 \alpha_1^3 + R_2 N_2^2 \alpha_2^3 + 2 N_1 N_2 \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}\right)^3 \left(R_1 \frac{m_2}{m_1 + m_2} + R_2 \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \right].$$

Darf man, wie bei idealen Gasen, allgemein

$$R_1 = R_2$$

ansetzen, so wird einfacher

$$6_3) \quad A = -2 \frac{8\pi}{3vN} R_1 \vartheta \left[N_1^2 \alpha_1^3 + N_2^2 \alpha_2^3 + 2 N_1 N_2 \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}\right)^3 \right].$$

Das ist die von Herrn Lorentz und nunmehr auch von Herrn van der Waals angenommene Darstellung für den Fall eines binären Gemisches oder einer binären Lösung. Setzen wir noch

$$N_1 N_2 = \overline{N}^2, \quad \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = \alpha',$$

so wäre hiernach, indem mit $A(p, q)$ der Werth des Stossvirials für eine Molekelzahl p und einen Radius q bezeichnet wird,

$$6_4) \quad A = A(N_1, \alpha_1) + A(N_2, \alpha_2) + 2A(\overline{N}, \alpha').$$

$\overline{N}$ ist das geometrische Mittel der N, α' das arithmetische der α. Dabei ist noch zu beachten, dass die α die Radien der Stosssphären der Molekeln bedeuten. Sie sind gleich den Radien dieser Molekeln selbst, falls die Molekeln sich beim Zusammenstossen wirklich berühren. Berühren sich die Molekeln nicht, so geben α diejenigen Abstände der Mittelpunkte der Molekeln, bei denen diese auf einander stossartige Wirkungen ausüben. Setzen wir hiernach

$$N_1 \frac{4}{3} \pi \alpha_1^3 = \overline{\Theta}_1, \quad N_2 \frac{4}{3} \pi \alpha_2^3 = \overline{\Theta}_2, \quad \overline{N} \frac{4}{3} \pi \alpha'^3 = \overline{\Theta}',$$

woselbst also die $\overline{\Theta}$ die Volumina der Stosssphären der Molekeln der beiden Bestandtheile angeben und $\overline{\Theta}'$ eine entsprechende Bedeutung für einen Bestandtheil von der Molekelzahl $\overline{N}$ und dem Stossradius α' hat, so wird auch

$$6_5) \quad A = -\frac{4 R_1 \vartheta}{v N} (N_1 \Theta_1 + N_2 \Theta_2 + 2 \overline{N} \overline{\Theta}'),$$

als wenn drei Molekelgattungen mit gleicher lebendiger Kraft, jede nur in sich, Zusammenstösse erlitten.

Sind die im ersten Bande, Seite 377, 378 angestellten Betrachtungen auch hier zulässig, so hätte man hiernach weiter

$$6_6)\quad A = -(D_7)_1\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - (D_7)_2\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}} - 2(D_7)'\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}}.$$

k_1, k_2 wären die Verhältnisse der beiden specifischen Wärmen für die beiden Bestandtheile in dem Zustande, in dem sie sich in der Lösung befinden, k' wäre eine Art Mittelwerth zwischen den k_1, k_2. Die D sind proportional den N.

Die linke Seite der Zustandsgleichung giebt $\frac{1}{2N}(N_1 m_1 \overline{u_1^2} + N_2 m_2 \overline{u_2^2})$, also auch den Werth $\frac{1}{N}(N_1 R_1 + N_2 R_2)\vartheta$ oder für $R_1 = R_2$, den $R_1 \vartheta$.

Ich setze jetzt

$$\frac{N_1}{N} = c_1, \quad \frac{N_2}{N} = c_2, \quad \frac{\overline{N}}{N} = \bar{c}$$

$$2\frac{8\pi}{3} R_1 \alpha_1^3 = b_1, \quad 2\frac{8\pi}{3} R_2 \alpha_2^3 = b_2, \quad 2\frac{8\pi}{3} R_1 \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}\right)^3 = b_{12},$$

und erhalte für die Zustandsgleichung

$$\begin{aligned} 7_1)\quad R_1\vartheta = \frac{3}{2}\Big\{ & p v + [\varrho_1^2(K') + 2\varrho_1\varrho_2(K^0) + \varrho_2^2(K'')]v \\ & - \frac{1}{2}[\varrho_1^2(H') + 2\varrho_1\varrho_2(H^0) + \varrho_2^2(H'')]S\Big\} \\ & - \frac{\vartheta}{v}(b_1 c_1^2 + b_2 c_2^2 + 2 b_{12} c_1 c_2). \end{aligned}$$

Die c sind die Concentrationen der beiden Bestandtheile.

Hierin können wir noch, indem mit ϱ die Dichte der ganzen Mischung bezw. Lösung bezeichnet wird,

$$8)\qquad \varrho_1 = c_1\varrho = \frac{c_1}{v}, \quad \varrho_2 = c_2\varrho = \frac{c_2}{v}$$

setzen. Ist noch

$$9)\qquad \begin{cases} (K') = a_1, & (K'') = a_2, & (K^0) = a_{12} \\ (H') = h_1, & (H'') = h_2, & (H^0) = h_{12}, \end{cases}$$

so wird

$$\begin{aligned} 7_2)\quad R_1\vartheta = \frac{3}{2}\Big[& p v + \frac{1}{v}(a_1 c_1^2 + a_2 c_2^2 + 2 a_{12} c_1 c_2) \\ & - \frac{1}{2v^2}(h_1 c_1^2 + h_2 c_2^2 + 2 h_{12} c_1 c_2) S\Big] \\ & - \frac{\vartheta}{v}(b_1 c_1^2 + b_2 c_2^2 + 2 b_{12} c_1 c_2). \end{aligned}$$

Für Mischungen und Lösungen von beliebig vielen Bestandtheilen würde man ansetzen:

$$10) \quad R_1 \vartheta = \frac{3}{2}\left[pv + \frac{1}{v}\left(\sum a_k c_k^2 + \sum\sum a_{ik} c_i c_k\right) - \frac{1}{2v^2}\left(\sum h_k c_k^2 + \sum\sum h_{ik} c_i c_k\right) S\right] - \frac{\vartheta}{v}\left(\sum b_k c_k^2 + \sum\sum b_{ik} c_i c_k\right),$$

indem man sich darauf berufen kann, dass bei der Virialberechnung immer nur Paare von Molekeln in Frage kommen. Zu beachten aber ist,

dass alle Grössen sich auf den Zustand der Bestandtheile beziehen, in welchem diese Bestandtheile sich in der Mischung bezw. der Lösung befinden. Ihre Werthe können durchaus verschieden von denjenigen sein, welche ihnen zukommen, wenn die Bestandtheile gesondert für sich vorhanden sind.

Es sind nun die einzelnen Grössen in dieser Beziehung an der Hand der Erfahrungen zu discutiren.

Zunächst die Concentrationen, sie bedeuten die Zahl Molekeln in der Volumeneinheit. Haben wir ein Volumen V_1 eines Bestandtheils, welches eine Masse M_1 dieses Bestandtheils enthält, und ein Volumen V_2 eines zweiten Bestandtheils mit einer Masse M_2 dieses Bestandtheils, so sind die Concentrationen vor der Mischung der beiden Volumina

$$11) \quad c_1' = \frac{M_1}{m_1 V_1}, \quad c_2' = \frac{M_2}{m_2 V_2}.$$

Nach der Mischung haben wir

$$12_1) \quad c_1 = \frac{M_1}{m_1 V}, \quad c_2 = \frac{M_2}{m_2 V}$$

oder

$$12_2) \quad c_1 = \frac{V_1}{V} c_1', \quad c_2 = \frac{V_2}{V} c_2'.$$

Wäre nun $V = V_1 + V_2$, so dass wir bekämen

$$13) \quad c_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} c_1', \quad c_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} c_2',$$

so liessen sich die Concentrationen in der Mischung bezw. Lösung aus ihren Werthen und den Volumina im gesonderten Zustande ermitteln.

Das ist nun im Allgemeinen nicht der Fall. Die Mischungen und Lösungen sind dichter, oder weniger dicht, als ihrer Zusammensetzung nach der Fall sein sollte. Das trifft schon für Gasgemische zu.

Ich führe einige Beobachtungen an, zuerst für Mischung von Gasen. Andrews fand, dass Kohlendioxyd und Stickstoff, unter höheren

Drucken gemischt, zusammen eine Ausdehnung erfuhren. Es war, wenn auf 4 Vol. Kohlendioxyd 3 Vol. Stickstoff genommen wurden [1]),

beim Druck . .	50	60	70	80 Atm.
die Ausdehnung .	9	12	29	39 Proc.

Sie wuchs also mit zunehmendem Druck und war recht erheblich.

Herr F. Braun [2]) hat eine eingehendere Untersuchung über diese Verhältnisse angestellt. Er findet, dass, wenn man zwei Gase mischt, ihr gemeinschaftlicher Druck, welcher die Summe ihrer Partialdrucke sein sollte, bald verkleinert, bald vergrössert erscheint. Seine Berechnungsweise stützt sich auf folgende Betrachtung. Mischt man zwei gleiche Volumina zweier Gase, so dehnen sie sich beide aus. Ihr Gesammtdruck sollte ungeändert bleiben, wenn sie dabei das doppelte Volumen einnehmen. Indem sich aber jedes von ihnen auf das doppelte Volumen dehnt, erleidet sein Druck eine Abnahme nicht um die Hälfte, sondern um etwas mehr, etwas weniger, weil es vielleicht dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze nicht gehorcht. Diese Abweichung sei für das eine Gas δ_a, für das andere δ_b. Nun kann noch der Gesammtdruck deshalb von der Summe der Einzeldrucke abweichen, weil die Gase eben gemischt sind, zwischen ihnen also Wirkungen stattfinden. Ist diese Abweichung δ_{ab}, so beträgt die ganze beobachtete Abweichung gegen den theoretischen Druck $\delta_a + \delta_b + \delta_{ab}$. Herr Braun giebt nun nach Untersuchungen von Regnault und Fuchs für die δ_a, δ_b und nach seinen eigenen Beobachtungen für $\delta_a + \delta_b + \delta_{ab}$ für die vier Gase SO_2, CO_2, Luft, H_2, die er mit 1, 2, 3, 4 bezeichnet, die Zusammenstellung

Gas	δ_a, δ_b	$\delta_a + \delta_b + \delta_{ab}$
1	$\delta_1 = +5{,}5$	$\delta_{12} = +1{,}15$
2	$\delta_2 = +0{,}93$	$\delta_{14} = +3{,}94$
3	$\delta_3 = -0{,}22$	$\delta_{24} = +0{,}97$
4	$\delta_4 = 0$	$\delta_{23} = +0{,}35$
		$\delta_{34} = 0$

woraus folgt

Mischung	SO_2 / CO_2, δ	$= -5{,}28$ mm
„	SO_2 / H_2, δ	$= -1{,}56$ „
„	CO_2 / Luft, δ	$= -0{,}36$ „
„	CO_2 / H_2, δ	$= +0{,}04$ „
„	H_2 / Luft, δ	$= +0{,}22$ „

[1]) Ostwald, Stöchiometrie, 1891, S. 608.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 34, S. 943 ff.

Die Angaben gelten für 0° und gewöhnlichen Atmosphärendruck und bedeuten also die allein in Folge des Mischens gleicher Volumina der Gase eintretende Aenderung des Gesammtdruckes. Und man sieht, dass diese Aenderung unter Umständen nicht unbeträchtlich ist. Die Druckabnahme bedeutet, dass zwischen den Molekeln der gemischten Gase eine grössere gegenseitige Anziehung besteht, als zwischen den Molekeln der betreffenden Gase selbst. Ausserdem bedeutet es eine Zusammenziehung der Gase beim Mischen, eine Contraction. Das positive Zeichen würde das entgegengesetzte angeben. Herrn Blümcke's Untersuchungen über die Dampfspannung von SO_2, wenn die Verdampfung in CO_2 geschieht, vermag ich mit den eben behandelten Braun'schen Ergebnissen nicht recht in Einklang zu bringen [1]).

Ueber die Volumen- und Dichtigkeitsänderungen bei der Lösung von Gasen in Flüssigkeiten führe ich die von K. Ångström ermittelten Zahlen vor. In allen Fällen bewirkte die Absorption von Gasen eine Volumenzunahme der Flüssigkeit, die jedoch durchschnittlich kaum $^2/_{1000}$ vom Volumen des absorbirten Gases betrug. Die folgende Tabelle giebt nähere Auskunft.

Flüssigkeit	Absorbirtes Gas		
	Kohlensäure	Luft	Wasserstoff
	Volumenzunahme pro 1 ccm Gas		
Chloroform	0,00188	0,00205	0,00160
Nitrobenzol	168	—	—
Wasser	130	143	106
Benzol	200	216	170
Methylalkohol	184	201	157
Aethylalkohol	185	203	152
Aether	0,00200	0,00240	0,00184

Die Zahlen sind also abhängig von der Natur des Gases sowohl, als von der der Flüssigkeit, so jedoch, dass die Verhältnisse für verschiedene Gase durch die Natur der Flüssigkeit nur wenig bestimmt werden. Diese Verhältnisse liegen für Kohlensäure und Wasserstoff zwischen 1,09 und 1,29, für Luft und Wasserstoff zwischen 1,27 und 1,35. Ferner ergab sich, dass die Volumenvermehrung durch Absorption mehrerer Gase die Summe war der Volumenvermehrungen durch Absorption der einzelnen Gase; die Gase störten sich also gegenseitig nicht.

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 34, S. 10 ff.

Die Dichte der Flüssigkeit nahm, je nach der Natur des Gases und der Flüssigkeit, ab oder zu, wie folgende Zusammenstellung lehrt.

Flüssigkeit	Dichte	Absorbirtes Gas		
		Kohlensäure	Luft	Wasserstoff
		Dichteänderung (+ Zunahme, — Abnahme)		
Chloroform	1,51706	— 0,00088	— 0,00182	— 0,00234
Nitrobenzol	1,22283	— 0,00008	—	—
Wasser	0,99987	+ 0,00067	— 0,00014	— 0,00097
Benzol	0,90008	+ 0,00017	— 0,00065	— 0,00144
Methylalkohol	0,81002	+ 0,00048	— 0,00034	— 0,00118
Aethylalkohol	0,80715	+ 0,00048	— 0,00035	— 0,00114
Aether	0,73631	+ 0,00050	— 0,00038	— 0,00126

Ostwald[1]) hat darauf hingewiesen, dass die von Ångström festgestellte Volumenvermehrung proportional geht der Constante *b* der van der Waals'schen Zustandsgleichung des betreffenden absorbirten Gases, also wächst mit wachsender Grösse der Volumina der Molekeln. Daraus, in Verbindung mit der Kleinheit der Volumenänderung, schliesst er, „dass die Compression durch die Absorption dermaassen gewaltig ist, dass das Volumen des absorbirten Gases fast vollständig auf das Volumen seiner Molekeln selbst reducirt ist". Diese Behauptung bedarf wohl einer gewissen Einschränkung. Denn da die Gasmolekeln sich zwischen die Flüssigkeitsmolekeln schieben, und zwar gleichmässig durch die ganze Flüssigkeit, so würde sie zur Folge haben, dass entweder die Flüssigkeitsmolekeln sich gleichfalls fast berühren, oder dass sie ausserordentlich viel kleiner sind, als die Gasmolekeln. Beides wird man nicht gern zugestehen, und letzteres wäre für die Brauchbarkeit der van der Waals'schen Gleichung, in der doch die Grösse *b* eine Constante sein soll, sehr ungünstig, denn die Flüssigkeitsmolekeln gehen aus den Gasmolekeln hervor. Auch die Thatsache von Molekularassociationen bei Verflüssigung dürfte damit schwer zu vereinbaren sein. Uebrigens ist die Verdichtung, welche die Gase bei der Absorption erfahren und die also zwischen $^1/_{1000}$ und $^1/_{500}$ ihres Anfangsvolumens beträgt, nicht grösser, als sie auch durch Druckvermehrung erzielt werden kann; für Kohlensäure z. B. würde bei 20° ein Druck von 300 bis 400 Atmosphären genügen, diese Verdichtung zu erzielen.

[1]) Stöchiometrie, 1891, S. 634.

Ostwald macht noch darauf aufmerksam, dass Lösungen von Halogenwasserstoffen und noch anderen Gasen in Wasser bei Verdünnung mit Wasser eine Volumencontraction aufweisen, woraus folgt, dass die Volumenzunahme bei der Absorption von Gasen nicht proportional der absorbirenden Gasmenge sein wird, sondern rascher als diese wachsen muss.

Wenn Flüssigkeiten sich mischen, entstehen gleichfalls Concentrationsänderungen. Eines der bekanntesten Beispiele bietet die Mischung von Wasser und Aethylalkohol. Hierbei findet eine Contraction statt, welche bis zu 3,6 Proc. des ursprünglichen Volumens der beiden Flüssigkeiten geht. Gleiches findet statt beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser, worüber ich aus Versuchen, die in der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission ausgeführt sind, folgende Zahlen anzugeben vermag: Wenn man zu 1000 ccm Wasser hinzufügt a ccm H_2SO_4 vom specif. Gewicht 1,84, so erhält man nicht 1000 + a ccm, sondern 1000 + $a - b$ Schwefelsäurelösung, und es ist

a	b	a	b
9	3	623	101
55	16	768	116
107	30	943	132
165	42	1163	150
231	54	1448	172
307	65	1837	199
397	77	2411	232
501	88	3418	277
		6581	339

Die Schwefelsäure ist noch in anderer Hinsicht interessant. Da sie dichter ist als Wasser, sollte man vermuthen, dass, wenn man sie zu Wasser mehr und mehr hinzufügt, die Dichte der Lösung stetig bis zum Betrage, den die Säure selbst hat, zunimmt. Das ist bekanntlich nicht der Fall; die Dichte wächst bis zu einem gewissen Procentgehalt der Lösung an, wo sie noch grösser ist, als für reine Schwefelsäure und nimmt dann bei weiter wachsendem Gehalt wieder ab. Das Maximum der Dichte mit 1,84135 bei + 15° C. gehört zum Procentgehalt 97,25, während reine Schwefelsäure bei gleicher Temperatur eine Dichte von 1,83570 hat. Aus den specifischen Gewichten der Lösungen hätte man also auf eine höhere Dichte der Schwefelsäure geschlossen, als letzterer thatsächlich zukommt.

Eine Volumenvergrösserung ist durch Bussy und Buignet[1]) bei dem Mischen von Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und ebenso für

[1]) Ann. de chimie et de physique 1865, Tom. 4, p. 21 ff.

Chloroform und Schwefelkohlenstoff festgestellt worden. Sie war für die beiden ersten Flüssigkeiten grösser als für die beiden anderen, nämlich:

Mischungsverhältniss in Aequivalenten		Volumenvergrösserung in Proc.
Schwefelkohlenstoff	Alkohol	
1	3	0,6
1	2	0,66
1	$1^1/_2$	0,82
1	1	0,91
$1^1/_4$	1	1,04
$1^1/_2$	1	0,8
2	1	0,75
3	1	0,71
4	1	0,66
5	1	0,58
6	1	0,57

1 Aeq. Schwefelkohlenstoff ist zu 38,00 g, 1 Aeq. Alkohol zu 46,00 g gerechnet. Die Dilatation nimmt zu mit wachsendem Gehalt an Alkohol und besteht für eine Lösung sowohl von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, wie von Alkohol in Schwefelkohlenstoff. Beim Mischen nahezu gleicher Mengen ist die Dilatation am grössten.

Ueber die Dichtigkeit von Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten liegen eine grosse Zahl von Untersuchungen vor[1]). Die Lösung von Salzen ist in der Regel mit einer relativen Verdichtung (Contraction) verbunden. Doch giebt es auch Fälle, in denen der Lösung eine relative Abnahme der Dichte (Dilatation) folgt. Lösungen von Salmiak und Ammoniaksalzen gehören hierher. Nach den Untersuchungen von H. Schiff und U. Monsacchi war z. B. für Lösungen von Ammoniumnitrat in Wasser[2]):

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Ebenso findet eine Ausdehnung statt, wenn die Lösung geschieht in Salpetersäure. Sie betrug in einer Salpetersäure von 14,15 Proc. NHO_3, wenn 42 Proc. Ammoniumnitrat genommen wurden, auf 100 Vol. 2,893, und bei 19 Proc. 0,851, in beiden Fällen also noch mehr als für die wässerige Lösung. So auch in Salpeterlösung und in einer Salmiaklösung. Dehnung trat auch ein für wässerige Lösungen von Ammo-

[1]) Eine sehr reichhaltige Zusammenstellung bietet z. B. G. Th. Gerlach in Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 21, S. 271.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 21, S. 277 ff. und Bd. 24, S. 513 ff.

Procentgehalt der Lösung	Volumen von 100 g der Lösung	Volumen von 100 g der Bestandthle.	Ausdehnung absulute	Ausdehnung procentische
63	77,1878	74,2082	2,9796	4,052
42	84,5479	82,8297	1,7182	2,0741
28	89,4842	88,6725	0,8117	0,9154
21	92,0815	91,5664	0,5151	0,5625
14	94,7000	94,4583	0,2417	0,2569
7	97,4673	97,3511	0,1162	0,1193
4	98,7103	98,5334	0,1769	0,1790

niumchlorid und Ammoniumbromid. Ammoniumjodid verhielt sich entgegengesetzt, Lösungen sowohl in Wasser als in Alkohol zeigten Contraction. Ich gebe hier die Zahlen für Wasser.

Procentgehalt	Volumen von 100 g der Lösung	Volumen von 100 g der Bestandthle.	Contraction absolute	Contraction procentische
60,44	62,7054	63,6079	0,9025	1,42
58,46	63,7423	64,8028	1,0605	1,64
54,64	66,1844	67,1082	0,9238	1,38
30,50	81,0331	81,6768	0,6437	0,79
18,58	88,7696	88,8708	0,1012	0,11
13,42	91,7515	91,9848	0,2333	0,25
12,67	92,1914	92,4365	0,2451	0,27
10,92	93,3357	93,4936	0,1579	0,17
6,71	95,9324	96,0344	0,1020	0,11
3,355	98,0200	98,0542	0,0342	0,04

Die Zahlen verlaufen nicht sehr regelmässig, vielleicht ist die Angabe für 18,58 Proc. nicht zutreffend. In Alkohol war die Contraction erheblich grösser.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigte Hydroxylaminchlorhydrat, NH_2OHHCl. In höheren Procenten bestand Dilatation, in niederen Contraction. Beide waren jedoch geringfügig, wie die folgende Zusammenstellung auf nebenstehender Seite zeigt.

Gleicherweise soll sich Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, in Wasser verhalten. Von 100 bis etwa 80 Proc. soll Dilatation, später bis 40 Proc. zunehmende, dann abnehmende Contraction bestehen. Indessen ist die Dilatation nicht selbst beobachtet, sondern aus einer Formel, durch Extrapoliren gewonnen, denn bei mittleren Temperaturen tritt die Sättigung schon bei 51 Proc. ein. Von Interesse ist dabei

Procent-gehalt	Volumen von 100 g		Dilatation und Contraction	
	der Lösung	der Bestandthle.	absolute	procentische
40	84,373	83,950	+ 0,423	+ 0,500
28	88,805	88,799	+ 0,006	+ 0,006
20	91,841	92,033	— 0,192	— 0,209
14	94,198	94,457	— 0,259	— 0,274
10	95,814	96,075	— 0,261	— 0,272
7	97,056	97,287	— 0,231	— 0,237
5	97,898	98,095	— 0,197	— 0,201
3,5	98,553	98,698	— 0,145	— 0,147

noch Folgendes. Es wurde die Dichte verschiedener Lösungen bei 19° bestimmt und in der Form dargestellt:

$$\varrho = 1 + 0{,}005\,131\,x + 0{,}000\,015\,28\,x^2,$$

wo x den Procentgehalt der Lösung bedeutet. Für $x = 100$ erhält man hieraus $\varrho = 1{,}6659$. Das wäre also die Dichte des Salzes selbst. Das feste Salz zeigt aber als Dichte 1,743. Deshalb wird das in der Lösung enthaltene Salz auch dann noch als flüssig bezeichnet und mit dem geschmolzenen Salze verglichen, wenn es allein vorhanden ist. In der That soll das geschmolzene Salz eine Dichte von etwa 1,65 haben. Ein ähnliches Verhältniss findet statt bei Zucker. Aus den Dichten der Lösungen in Wasser, untersucht bis zu Lösungen von 75 Proc. Zuckergehalt extrapolirt, fand man[1]) für eine Lösung nur von Rohrzucker bei 15° die Dichte 1,5549. Die Dichte des festen krystallinischen Zuckers bei gleicher Temperatur ist dagegen 1,5886, also grösser. Die Dichte des geschmolzenen Zuckers zu ermitteln, bot sehr grosse Schwierigkeit, weil der Zucker sich caramelisirt. Eine grosse Menge von Bestimmungen ergab 1,4667, bei etwa 145°, also sehr viel weniger, als selbst die Dichte des Lösungszuckers beträgt. Die Zahl ist selbst dann noch sehr viel kleiner, wenn man sie auf 15° reducirt, sie giebt dann immer noch höchstens 1,5077. Bei Zucker wird sich also nicht behaupten lassen, dass er in der Lösung flüssigem Zucker entspricht, er steht vielmehr dem festen Zucker viel näher als dem flüssigen, und das ist sehr auffallend, da er doch im flüssigen Zustande als amorph anzusehen ist, während der feste Zucker krystallinisch war.

Andere Substanzen verhalten sich wie das Natriumhyposulfit; festes Ammoniumnitrat z. B. hat die Dichte 1,7, aus der Lösung in Wasser berechnet ergiebt sich dagegen (freilich in starker Extrapolation) 1,4 und davon nicht sehr abweichend fand Poincaré für das geschmolzene Salz 1,36.

[1]) Plato, l. c. 66.

Ueberhaupt jedoch scheint die Dichte einer festen Substanz, aus ihren Lösungen berechnet, kleiner auszufallen, als der festen Substanz an sich zukommt, und zwar nicht bloss im Falle einer durch die Lösung eintretenden Dehnung, sondern auch bei Contraction.

Uebrigens betreffen die Fälle, die hier mitgetheilt sind, Salze, welche sich meist in der Lösung zum Theil dissociiren, jedoch ohne dabei in Ionen zu zerfallen, die Ammoniaksalze würden sich in Säure und Ammoniak zertheilen.

Herr Charpy[1]) entnimmt aus seinen und anderen Untersuchungen, dass, wenn man die Concentration durch die Zahl Molekeln der gelösten Substanz im Verhältniss zu der Zahl Molekeln der Lösung misst und die Contraction (bezw. Dilatation) als Function der so definirten Concentration darstellt, man besonders einfache Curven erhält, die sich für analoge Verbindungen nach der Grösse des Molekulargewichts ordnen. Das steht mit einer Regel von Valson[2]) im Zusammenhange. Vergleicht man nämlich Lösungen verschiedener Salze, die im Liter 1 g-Aeq. aufgelöst enthalten, so zeigt sich, dass die Unterschiede der specifischen Gewichte solcher Salzlösungen, welche zwei Metalle, verbunden mit derselben Säure, enthalten, immer gleichen Werth haben, welches auch die Säure sei, und ebenso dass der Unterschied bei je zwei Salzen derselben Säure mit irgend einem Metall gleichfalls unabhängig von dem Metall ist. Nach Bender[3]) ist überhaupt der Unterschied der Dichte zweier solcher Lösungen proportional der Zahl der Grammäquivalente. Die Dichte einer Salzlösung bestände hiernach aus zwei Theilen (Moduln), einem der durch das Metall, einem anderen, der durch die Säure bestimmt ist. Nach Bender sind diese Moduln für wässerige Lösungen bei 18°

für	NH_4	K	Na	Li	$\frac{1}{2}Ba$	$\frac{1}{2}S_2$
	0	296	235	72	739	522
für	$\frac{1}{2}Ca$	$\frac{1}{2}Mg$	$\frac{1}{2}Zn$	$\frac{1}{2}Cd$	$\frac{1}{2}Cu$	$\frac{1}{2}Ag$
	282	221	410	606	413	1069
für	Cl	Br	J	NO_3	$\frac{1}{2}SO_4$	
	0	370	733	160	200.	

Die Vergleichslösungen sind Salmiaklösungen und die Zahlen sind mit 10^{-4} zu multipliciren. Eine Bromcalciumlösung mit 3 g-Aeq. im Liter Lösung hat also zur Dichte $\rho' + 3\,(370 + 282)\,10^{-4}$, woselbst ρ' die Dichte der entsprechenden Salmiaklösung ist. Letztere ist für die Aequivalentzahlen 1, 2, 3, 4 angegeben zu 1,0153, 1,0299, 1,0438, 1,0577. Wir haben die dritte Zahl für ρ' zu nehmen und erhalten zuletzt $1{,}0438 + 0{,}1956 = 1{,}2394$. Unmittelbar gefunden wurde 1,2395.

[1]) Annales de chimie et de physique, Tom. 29, p. 43.
[2]) Ostwald, l. c., S. 784.
[3]) Wiedem. Ann., Bd. 20, S. 560.

Herr Heritsch[1]) stellt als Gleichung für die Contraction δ (Volumenveränderung für 100 g der Lösung) einer wässerigen Lösung als Function des Procentgehaltes (x g Substanz in 100 g der Lösung)

$$14) \qquad \delta = C\,(100 - x)\,x,$$

wo C eine bei gleich bleibender Temperatur sich gleich bleibende Grösse ist. Wie die Formel entstanden ist, lehrt schon ihr Anblick. Sie scheint bei Salzlösungen brauchbar zu sein, wie sich an 28 vom Genannten mitgetheilten Beispielen erweist. Ausnahmen finden sich für Li Cl und NH_4NO_3, woselbst das C mit wachsender Concentration wächst (allerdings sprungweise). Auch für Zuckerlösungen soll nach Wohl[2]) die obige Formel nicht gelten.

Nach der Formel würde das Maximum der Contraction in der Mitte bei $x = 50$ liegen. Das ist sicher nicht immer der Fall, z. B. nicht bei Schwefelsäuremischungen, wo das Maximum auf etwa 68 Proc. fällt[3]). Ebenso wenig bei Wasser-Alkoholmischungen, wo es bei etwa 40 Proc. sich befindet, und in vielen anderen Fällen.

Eine eigenartige Betrachtungs- und Darstellungsweise dieser Verhältnisse rührt von Grosshans[4]) her. Es sei eine Lösung gegeben, welche auf n Grammmolekeln des Lösungsmittels 1 Grammmol. einer gelösten Substanz enthält. Dividirt man $n + 1$ durch die Dichte der Lösung, so erhält man das Volumen derselben; wenn man davon das Volumen des Lösungsmittels abzieht, so bleibt eine Zahl übrig, welche nach Thomsen als „Rest" bezeichnet wird und als Molekularvolumen der gelösten Substanz im Lösungsmittel angesehen werden kann. So haben wir für Wasser, wofür eine Grammmolekel 18 g und für Kochsalz, dessen Grammmolekel 58,5 g ergiebt:

Zahl der Molekeln Wasser	Molekulargewicht der Lösung	Dichte bei 18° bez. auf Wasser von 18°	Molekularvolumen der Lösung	Rest
10	180 + 58,5 = 238,5	1,1872	200,9	20,9
20	360 + 58,5 = 418,5	1,1033	379,3	19,3
30	540 + 58,5 = 598,5	1,0718	558,4	18,4
50	900 + 58,5 = 958,5	1,0444	917,8	17,8
100	1800 + 58,5 = 1858,5	1,0234	1816,1	16,1
200	3600 + 58,5 = 3658,5	1,0118	3616,0	16,0

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 36, S. 115 ff.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1897, S. 455.
[3]) Pickering, Journ. of the chem. Soc. 1890, Tom. 57, p. 14.
[4]) Des dissolutions aqueuses, Berlin, Friedländer, 1888; vergl. auch Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 28, S. 290 ff.

Die nicht verzeichneten Volumina des Lösungmittels (Wasser) waren, wie sich von selbst versteht, 180, 360, 540 u. s. f.

Für eine Lösung von Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, in Wasser, wofür die Grammmolekeln also 18 und 342 g betragen, war

für	$n =$	0	7	10	11	12	13
der Rest	$r =$	218,3	215,4	214,5	214,4	214,1	213,9
für	$n =$	20	30	50	100	200	
der Rest	$r =$	211,9	211,6	211,0	210,4	210,1	

Die Zahlen für den Rest nehmen mit wachsender Verdünnung ab, und zwar um so langsamer, je weiter die Verdünnung fortschreitet. Wir bezeichnen den Rest für unendliche Verdünnung als die eigentliche Restzahl.

Die beiden Grenzen sind also das Molekularvolumen der festen Substanz an sich (z. B. 218,3 für Zucker), bei der Verdünnung 0, und das Molekularvolumen der festen Substanz in der Lösung bei unendlicher Verdünnung; letzteres, weil dann die Lösung dieselbe Dichte hat wie das Lösungsmittel, bei der Subtraction des Volumens des Lösungsmittels vom Volumen der Lösung also das Volumen der gelösten Substanz in der Lösung übrig bleibt.

Von diesen Resten nun sind einige besondere Eigenschaften bekannt: Für analoge Salze mit gleichem Metall sind sie von der Säure, für solche mit gleicher Säure vom Metall unabhängig (vergl. S. 464). Ferner sind sie für Lösungen von Doppelsalzen gleich der Summe der Reste der einzelnen Salze, z. B. für $HgCl_2\,2NH_4Cl$ fand sich der Rest gegen 122, während $HgCl_2$ und NH_4Cl einzeln in Wasser die Reste 46,9 und 37,6 ergaben, woraus als Summe folgen würde 46,9 + 37,6 + 37,6 = 122,1, mit der beobachteten Zahl übereinstimmend.

Herr Grosshans hat nun noch eine andere Eigenschaft entdeckt, indem er die Restzahl mit der von ihm eingeführten Densitätszahl verband. Letztere ist die Summe der Atome, z. B. 3 für H_2O, 45 für $C_{12}H_{22}O_{11}$, $p + q + r$ für $C_pH_qO_r$ u. s. f. Er fand zunächst: Die Dichten ϱ, ϱ' zweier Körper sind unter sonst gleichen Umständen proportional den Densitätszahlen. Nennt man diese Densitätszahlen B, B', so wäre also

$$15) \qquad \frac{\varrho}{\varrho'} = \frac{B}{B'} \text{ oder auch } \frac{B}{\varrho} = \frac{B'}{\varrho'}.$$

Beziehen sich ϱ', B' auf Wasser, so haben wir für eine Lösung mit n Molekeln dieses Stoffes $B' = 3n$, also als Densitätszahl B'' einer wässerigen Lösung

$$16) \qquad B'' = 3n + B$$

und als Dichte einer solchen Lösung

17) $$\varrho'' = \frac{3n + B}{3n} = 1 + \frac{B}{3n}.$$

Diese Formel reicht nach Herrn Grosshans nicht immer, er hat sie darum mannigfach abgeändert. Lassen wir die Accente fort, indem wir eben unter ϱ die Dichte einer Lösung verstehen, so schreibt er in allgemeinerer Form

18) $$\varrho = 1 + \frac{\nu}{n + \lambda}.$$

ν und λ sind zwei Constanten. So findet er für Kochsalzlösungen aus den Dichten für $n = 10$ und $n = 200$, $\nu = 2{,}3938$, $\lambda = 2{,}7822$, und nun als Abweichungen der für $n = 20, 30, 50, 100$ beobachteten Dichten von den berechneten $+ 0{,}0017$, $+ 0{,}0012$, $+ 0{,}0009$, $- 0{,}0001$, Zahlen, die immerhin klein sind. Aehnlich ist die Uebereinstimmung für Lösungen von Zucker und anderen Substanzen. Bezeichnet man mit m das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, mit r die Restzahl in unendlich verdünnter wässeriger Lösung, so ist nun eine von Herrn Grosshans gemachte Annahme für wässerige Lösungen

19) $$\nu = \frac{m - r}{18},$$

also

20) $$\varrho = 1 + \frac{\frac{m - r}{18}}{n + \lambda}.$$

Bei dieser Annahme soll dann

21) $$\lambda = \frac{r}{18}$$

sein.

Da ν sich aus der Dichte zweier Lösungen berechnen lässt, erhält man auch r, die kleinste Restzahl. Für Kochsalzlösung z. B. bekommt man aus $r = m - 18\nu$ mit dem obigen Werth von ν, weil $m = 58{,}5$ ist, für r die Zahl 15,43, während die kleinste beobachtete 16,0 betrug, aber noch nicht für unendliche Verdünnung galt. Ebenso hat man für Zucker r ber. $= 209{,}62$, r beob. $= 209{,}8$.

Eine andere Darstellung ist

22_1) $$\varrho = \frac{3n + B}{3(n + M)},$$

also, indem die Molekelzahl des Wassers um eine Grösse M vermehrt wird. Es folgt

22_2) $$\varrho = 1 + \frac{\frac{B}{3} - M}{n + M}.$$

Auch diese Formel wird noch erweitert zu

$$23) \qquad \varrho = \frac{3n + B\gamma}{3(n + M)} = 1 + \frac{\frac{B\gamma}{3} - M}{n + M}.$$

Das Interesse knüpft sich ausser an die Ermittelung des Restes als Molekularvolumen der gelösten Substanz in der Lösung bei unendlicher Verdünnung besonders an die der Densitätszahlen, weil diese auch für andere Eigenschaften der Substanzen von Wichtigkeit sein sollen. So wird für die absoluten Siedetemperaturen ϑ_s vieler Verbindungen nach der Formel $C_pH_qO_r$ die Beziehung angegeben:

$$\vartheta_s = 62{,}2\,\frac{m}{B}, \qquad B\,\frac{\vartheta_s}{m} = 62{,}2$$

und an Toluol, Anisol, Aether und neun anderen Substanzen bewahrheitet. Bei anderen Gruppen ändert sich die Constante. Sie soll gleich sein für die Aether $C_pH_{2p+2}O$ und die Ester $C_pH_{2p}O_2$ einerseits und die Alkohole und Fettsäuren andererseits, wenn der Alkohol $3\,CH_2$ mehr zählt als der Aether und die Säure $3\,CH_2$ mehr zählt als der Ester. Aehnliche Gesetzmässigkeiten sollen für die Schmelzpunkte bestehen, sodann für die Verdampfungswärme, Verbrennungswärme u. s. f., worüber auf die Originalabhandlung oder Gerlach's Referat zu verweisen ist.

Für manche Stoffe sind die Densitätszahlen unmittelbar bekannt, z. B. betragen sie für C, H, O je 1. Für andere wird man sie aus der Formel für ϱ genähert, zumal unter Berücksichtigung, dass sie ganze Zahlen sein müssen, berechnen können. So ist

$$24) \qquad \nu = \frac{B}{3} - M, \qquad \lambda = M,$$

also

$$25) \qquad B = 3\,(\lambda + \nu) = \frac{3m}{18} = \frac{m}{6}.$$

Für Kochsalz folgt $B = \frac{58{,}5}{6} = 9{,}75$, also 10. Thatsächlich soll freilich $B = 8$ sein. Herr Grosshans giebt folgende Densitätszahlen für die Elemente (siehe nebenstehende Tabelle I):

Lösungen gleicher Densitätszahl und gleicher Verdünnung (gleicher Molekelzahl Wasser) haben gleiche Dichte, sind isobar[1]). So haben die drei Substanzen $LiNO_3$, $NaCl$ und $NaCHO_2$ die Densitätszahlen $2 + 3 + 3$, $4 + 4$, $4 + 1 + 1 + 2$, also immer 8; die folgende Tabelle II zeigt, dass auch die Dichten bei gleicher Verdünnung nahezu gleich sind.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 18 (1901), S. 163.

Tabelle I.

Element	Densitäts-zahl	Element	Densitäts-zahl	Element	Densitäts-zahl
H	1	K	5	Cu	11
C	1	Mg	5	Zn	11
O	1	Ca	7	Co	11
Li	2	Se	7	Ni	11
Be	2	As	8	Sr	13
S	2	Br	9	Sn	14
N	3	Mn	9	J	14
P	3	Fe	9	C	16
B	3	Cr	9	Ag	16
Fl	4			Ba	19
Cl	4			Hg	26
Na	4			Pb	29

Tabelle II.

Molekel-zahl des Wassers	Dichten		
	$LiNO_3$ bei 19,5°	NaCl bei 18°	$NaCHO_2$ bei 20°
10	1,1834	1,1872	—
20	1,1005	1,1033	—
30	1,0698	1,0718	—
50	1,0427	1,0444	1,0456
100	1,0218	1,0234	1,0234
200	1,0110	1,0118	—

Ebenso findet man für die Lösungen schwefelsaurer Salze bei gleicher Densitätszahl und gleicher Verdünnung gleiche Dichte. Und dieses wird noch für eine grosse Menge anderer Substanzen nachgewiesen.

Aus den Densitätszahlen kann man auch die Restzahl berechnen. Man hat nach Gleichung 19) und 23)

26) $$r = m + 18M - 6B\gamma.$$

Die Grösse γ soll meist gleich $\sqrt{1{,}5} = 1{,}225$, in vielen Fällen 1 sein. M ist Null für Verbindungen $R'OH$, $R''(OH)_2$, $R''(ClO_3)_2$. Einwerthige Fettsäuren und ihre Salze haben $M = 1 + 1{,}25\,x$. Der Werth 1 gilt für CH_2O_2, Ameisensäure, und x ist die Zahl des hinzukommenden CH_2. Bei zweiwerthigen Fettsäuren verdoppelt sich das M. Die Zahl für M kann auch negativ sein. Isobare Verbindungen haben gleiches M.

Zuletzt ergiebt sich noch aus der Formel für $n = 0$ als Dichte der betreffenden Substanz für sich

27) $$\varrho = 1 + \frac{\nu}{\lambda},$$

z. B. für Ameisensäure ber. 1,223, beob. 1,218, für Glycerin ber. 1,270, beob. 1,264, für Rübenzucker ber. 1,594, beob. 1,59 u. s. f. Aber dass diese Formel nicht immer die Dichte der festen Substanz als solche darstellen kann, ist nach früheren Angaben klar, Glaubersalz z. B. giebt ber. 1,37, beob. 1,47.

Ueber die Dichtigkeit und das Molekularvolumen von Substanzen in verdünnten wässerigen Lösungen haben die Herren E. Kohlrausch und W. Hallwachs eine eingehende Untersuchung angestellt[1]). Ist s die Dichte einer Lösung, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur, m das Molekulargewicht der betreffenden Substanz, x die Zahl der von dieser Substanz gelösten Molekeln, σ die Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur, so wird das Molekularvolumen der gelösten Substanz definirt durch

28) $$v = \frac{m}{\sigma} - 100\,\frac{s-1}{x}.$$

Es ist eine Grösse derselben Art, wie die vorhin behandelten Reste. Wie diese fällt sie mit wachsender Verdünnung und strebt einem Endwerthe zu. Die Abweichung des Anfangswerthes von dem Endwerthe ist für Elektrolyte grösser als für Nichtelektrolyte. Zucker, ein Nichtelektrolyt, beginnt mit 215 und endet bei 209, NaCl beginnt mit 27 und endet mit 16,5. Noch grösser ist der Unterschied bei Schwefelsäure, wo er für $^1/_2 H_2SO_4$ beträgt $27 - 3 = 24$ u. s. f. Auch fällt das Molekularvolumen nicht stetig mit wachsender Verdünnung, NaCl hat z. B. bei $x = 0{,}01$ ein Minimum, Zucker zwischen $x = 0{,}0025$ und $x = 0{,}00125$, HCl bei $x = 0{,}025$. Ferner ist es abhängig von der Temperatur, es wächst mit steigender Temperatur. Ich theile einige Zahlen in nachfolgender Zusammenstellung mit.

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Die Zahlen für Magnesiumsulfat sind bis $x = 0{,}1$ negativ; in der That handelt es sich bei der obigen Definition des Molekularvolumens nicht um eine bestimmte physikalische Grösse, denn es ist vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel, Wasser, bei der Lösung keine Aenderung seines Molekularvolumens erfährt, nicht dissociirt wird, was natürlich nicht zuzutreffen braucht und auch nicht zutreffen wird. Die Molekularvolumina aus den Lösungen auf den Stoff selbst berechnet, stimmen nicht immer mit den wirklichen Molekularvolumina

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 50, S. 118; Bd. 53, S. 14; Bd. 58, S. 177.

x g-Aeq. im Liter	Zucker $m = 341{,}1$		Magnesiumsulfat $m = 60{,}27$		Essigsäure $m = 60{,}00$		Schwefelsäure $m = 49{,}04$	
	6,0°	18°	6,3°	18°	5,5°	18°	6,0°	18°
0,0002	207	—	— 4,5	—	51,3	—	6,1	—
0,0006	207,3	—	— 4,5	—	50,0	—	5,5	—
0,001	207,32	209	— 4,6	—	49,8	—	5,5	—
0,002	207,41	209	— 4,6	— 3,4	49,61	—	5,9	6,9
0,005	207,48	209,5	— 4,14	— 8,21	49,69	50,7	6,92	7,94
0,01	207,56	209,59	— 3,91	— 2,65	49,72	50,88	7,71	9,32
0,03	207,70	209,71	— 3,37	— 2,15	49,85	51,00	9,75	11,80
0,05	207,8	209,77	— 3,03	— 1,74	49,88	51,04	10,75	12,77
0,1	208,0	209,89	— 2,45	— 1,21	49,93	51,10	12,03	14,05
1	209,9	211,5	+ 0,9	+ 1,68	50,21	51,34	15,54	16,96
5	—	215,9	+ 6,0	+ 6,58	51,05	52,14	17,57	18,52

dieser Stoffe überein, beispielsweise nicht bei Salzsäure, wo nur etwa die Hälfte (23 statt 44) herauskommt, ebensowenig bei Natriumcarbonat.

Nach Herrn Wade[1]) soll die Contraction X sich darstellen lassen durch

29) $$X = \frac{1}{a}\, n^b,$$

woselbst n die Zahl Grammäquivalente gelöster Substanz ist, und b, a Constanten bedeuten. Bezieht man alles auf 100 000 ccm Lösung, so ist

für:	KCl	NaCl	$SrCl_2$	CaCl	LiCl	HCl	$C_{12}H_{22}O_{11}$
$a =$	19,1	25,0	12,59	13,27	19,28	29,45	57,15
$b =$	1,64	1,7	1,54	1,52	1,53	1,49	200

Das scheinbare Molekularvolumen des gelösten Stoffes wird definirt durch seine Aenderung bei Verdünnung auf dieselbe Molekelzahl, also durch

30) $$v_{2n} - v_n = \frac{X}{n} = \frac{n^{b-1}}{a}.$$

Im Uebrigen soll die Contraction unter gleichen Umständen dem Molekulargewichte parallel gehen; es werden acht Fälle namhaft gemacht, in denen es in der That zutrifft.

Im Ganzen sind die Verhältnisse doch noch recht undurchsichtig, und dieses hat auch Einfluss auf die theoretischen Betrachtungen.

[1]) Journ. of the chemical society 1899, Tom. 75 (1), p. 271 ff.

Wir gehen nun über zu den anderen Zustandsänderungen der Mischungen und Lösungen und betrachten in diesem Abschnitt noch die Compressibilität und thermische Ausdehnung. Ueber beide ist nicht viel zu sagen, entscheidend ist der Aggregatzustand. Mischungen und Lösungen in Gasform verhalten sich wie Gase, solche in Flüssigkeitsform wie Flüssigkeiten, die Legirungen wie feste Körper. Von Interesse ist jedoch die Frage, wie sich die Eigenschaften reiner Stoffe durch die Beimengungen ändern. In der Regel ist die Aenderung nicht vorauszusehen, da sie nicht additiv auftritt.

Die Zusammendrückbarkeit der Lösungen fester Stoffe nimmt nach allen bisherigen Versuchen mit wachsendem Gehalt an gelöster Substanz ab. Folgende Angaben sind den Untersuchungen des Herrn H. Gilbault entnommen [1]).

Aether				5 proc. Lösung von Benzoësäure in Aether	
139,5° C.		188,4° C.		221,1° C.	
Druck Atm.	Volumen	Druck Atm.	Volumen	Druck Atm.	Volumen
45	2,05512	20	1,37786	—	—
50	1,98987	50	1,35143	50	1,88747
100	1,70660	100	1,31409	100	1,68540
150	1,58790	150	1,28309	150	1,56234
200	1,51356	200	1,25687	200	1,47470
250	1,46030	250	1,23437	250	1,40727

Wasser 20° C.		30 proc. Lösung von Jodkalium in Wasser 20° C.	
Druck Atm.	Volumen	Druck Atm.	Volumen
1	1,0000	1	1,0000
50	0,99766	50	0,99797
100	0,99537	100	0,99598
150	0,99314	150	0,99405
200	0,99096	200	0,99216
250	0,98881	250	0,99030

Die Volumina der beiden Lösungen nehmen weniger rasch ab. als die der beiden Lösungsmittel, die Aenderungen der Volumina für je

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 24, S. 414.

eine Atmosphäre Druckzunahme wird um so kleiner, je höher der Druck ist. Ferner ist für wässerige Lösungen [1]):

Gelöste Substanz	Procentgehalt									
	5		10		15		20		25	
	Temperatur °C.									
	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15
	Compressibilität									
NaCl	455	425	397	375	348	337	306	309	258	263
KCl	460	431	437	403	386	367	351	354	—	—
AuCl	487	446	447	423	424	413	400	383	—	—
$CaCl_2$	464	480	395	427	355	358	328	325	283	295
$BaCl_2$	465	440	440	421	411	400	377	364	—	—
$SrCl_2$	479	439	425	412	381	385	344	358	317	331

Bei allen Lösungen nimmt die Compressibilität ab mit wachsendem Salzgehalt. Mit wachsender Temperatur nimmt sie bei einigen Lösungen ab, bei anderen zu. Jedoch hat hierauf auch der Salzgehalt Einfluss, mit steigendem Salzgehalt scheint der Einfluss der Temperatur mehr und mehr einem Anwachsenlassen der Compressibilität zuzuneigen; Beispiele hierfür sind die Lösungen von NaCl und $SrCl_2$, die Compressibilität nimmt erst ab, dann zu. Ausserdem hängt selbstverständlich alles noch ab vom Lösungsmittel. Lösungen in Wasser werden sich wegen der S. 28 dieses Bandes dargelegten Eigenheiten dieser Flüssigkeit anders verhalten, als Lösungen z. B. in Aether. Bei verdünnten Lösungen wird der Einfluss des Lösungsmittels naturgemäss am grössten sein.

Lösungen von Schwefelsäure in Wasser zeichnen sich noch darin aus, dass ihre Compressibilität mit wachsendem Säuregehalt bis zu einem, bei etwa 80 Proc. H_2SO_4 eintretenden, Minimum abnimmt, um dann wieder zu steigen.

Was die analytische Darstellung anbetrifft, so benutzt Herr Gilbault [2]) als Interpolationsformel:

$$31) \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = \frac{A}{p + B} + C.$$

A, B, C sind Grössen, die noch von der Temperatur abhängen. Doch soll rationeller sein:

[1]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 362.
[2]) L. c., S. 423.

32) $$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = \frac{a - b\,\frac{p}{p'}}{\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta'} + c\,\frac{p - p'}{p'}}.$$

ϑ', p' sind kritische Temperatur und kritischer Druck der betreffenden Substanz, a, b, c bedeuten Constanten. Die letztere Formel passt sich vielfach gut den ermittelten Werthen an, meist jedoch nur in beschränkten Temperaturintervallen, so dass die a, b, c doch nicht von der Temperatur unabhängig sind. Ausserdem sind Wasser und wässerige Lösungen bis zu Temperaturen von 60° C. und mehr auszunehmen.

Für die Abhängigkeit von der Concentration giebt der Genannte die Formel

33) $$log\,\frac{\mu'}{\mu} = C\,\frac{\varrho'}{\varrho}\,\mathfrak{g},$$

μ', μ sind die molecularen Compressibilitäten, bezogen auf Volumina gleicher Molekelzahl des Lösungsmittels, bezw. der gelösten Substanz, ϱ', ϱ bedeuten die Dichten der beiden Stoffe, $\mathfrak{g}$ steht für die moleculare Concentration und C ist eine Constante. Auch diese Formel scheint ganz brauchbar zu sein; für Kochsalzlösung z. B. liegen die Werthe von C bei Lösungen von 0 Proc. bis 26,2 Proc. zwischen 1,7005 und 1,7099 und ist ein Gang mit wachsendem Procentgehalt nicht zu bemerken, für Jodkaliumlösung von 0 Proc. bis 60,2 Proc. sind die Grenzwerthe 0,7373 und 0,7399 u. s. f.

Aus der Zustandsgleichung ist nichts zu entnehmen, weil weder die Constanten a, b bekannt sind, noch angegeben werden kann, wie die Dichte der Lösungen von der Concentration abhängt.

Röntgen und Schneider gehen von der Annahme aus, dass man die Compressibilität β einer Lösung, welche in der Volumeneinheit v' ccm Wasser und v'' ccm Salz enthält, darstellen darf durch

34_1) $$\beta = \beta' v' + \beta'' v'',$$

wobei $v' + v'' = 1$ und β' die Compressibilität des Wassers, β'' die des Salzes bedeutet. Die Gleichung ergiebt auch:

34_2) $$(\beta - \beta'')\left(1 + \frac{v'}{v''}\right) = (\beta' - \beta'')\,\frac{v'}{v''},$$

welche bequem ist zur Berechnung der scheinbaren Compressibilität, falls bei der Untersuchung für β, β', β'' immer das nämliche Gefäss benutzt ist. Die Formel hat sich für Kochsalzlösungen gut bewährt. Für solche Lösungen geben die Herren folgende Vergleichsreihe, welche für 18° C. gilt[1]):

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 29, S. 194.

Procentgehalt		0	4,05	8,27	14,07	20,06	26,40
Molekelzahl		0	724	1544	2805	4300	6145
relat. scheinbare Compressibilität	beob.	1,000	0,914	0,833	0,737	0,648	0,566
	ber.	1,000	0,915	0,835	0,737	0,648	0,566.

Nach J. Drecker[1]) besteht Uebereinstimmung mit der Erfahrung auch für Chlorcalciumlösungen. Gleichwohl wird der Werth der Formel nur ein beschränkter sein können.

Da die thermische Ausdehnung der Lösungen vom Lösungsmittel und von der gelösten Substanz abhängen muss, werden sich Lösungen auch in dieser Hinsicht mehr dem einen oder anderen Stoffe nähern, je nachdem der eine oder der andere vorherrscht. Namentlich werden wässerige Lösungen bei nicht zu grosser Concentration ein Dichtemaximum, wie Wasser, haben, und Lösungen mit anderen Lösungsmitteln können ein solches Dichtemaximum bekommen, falls die gelöste Substanz ein solches besitzt. In wässerigen Lösungen ist die Temperatur des Dichtemaximums um so niedriger, je höher der Salzgehalt ist. Für Kochsalzlösung liegt sie

im Procentgehalt $x =$	0	1	2	4	6	8
bei:	$+4{,}00$	$+1{,}77$	$-0{,}58$	$-5{,}63$	$-11{,}07$	$-16{,}62°$ C.
und ist $\frac{t-4}{x}$:	—	$-2{,}23$	$-2{,}29$	$-2{,}41$	$-2{,}51$	$-2{,}58$ „

sie fällt also sehr rasch. Die Zahlen der dritten Zeile thun dar, dass die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums dem Procentgehalt fast proportional geht und nur etwas ansteigt mit wachsendem Procentgehalt. Vielleicht hat Kochsalz selbst ein sehr tief liegendes Dichtemaximum. Doch zeigen auch andere wässerige Lösungen ein starkes Fallen der betreffenden Temperatur, kohlensaures Natron sogar ein solches von fast 3° C. für je 1 Proc. der gelösten Substanz. Das soll auch für Flüssigkeitsmischungen gelten, wie von Wasser und Alkohol, Wasser und Schwefelsäure.

Im Uebrigen hängt der Ausdehnungscoëfficient von der Concentration der Lösungen ab. Für Chlorkalium- und Chlorcalciumlösung genügt eine Darstellung als quadratische Function der Concentration bezw. des Procentgehaltes. J. Drecker findet dabei den Factor des quadratischen Gliedes negativ; der Coëfficient, welcher in den beiden Fällen mit wachsendem Gehalt an Salz zunimmt, könnte also ein Maximum erreichen und durch Null gehen. Ersteres fände statt für Chlorkaliumlösung bei etwa 33 Proc., für Chlorcalciumlösung bei 83 Proc., solche Lösungen sind nicht untersucht. Aehnliches hat Plato[2]) für

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 34, S. 967.

[2]) Wissenschaftliche Abhandlung der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission, Heft III.

Rohrzuckerlösungen ermittelt. Stellt man die Dichte dar durch

$$\varrho = \varrho_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

so ist nach ihm

Procentgehalt	$\alpha\ 10^8$	$\beta\ 10^9$
10,15	— 8079	+ 3850
21,94	— 15616	— 3070
29,26	— 19850	— 2625
40,43	— 26543	— 1831
50,59	— 30263	— 1414
60,71	— 33290	— 1092
69,34	— 35365	— 808

Der Coëfficient α des linearen Gliedes steigt absolut mit wachsendem Procentgehalte x und lässt sich darstellen durch

$$10^8 \alpha = — 160 + 834{,}15\, x — 4{,}6329\, x^2,$$

welche Formel für α ein Maximum bei 90 Proc. etwa angiebt. Der Coëfficient β dagegen fällt mit wachsendem Procentgehalt und es ist

$$10^9 \beta = 4730 — 87{,}1\, p + 0{,}441\, p^2.$$

Sein Minimum läge bei 99 Proc., also praktisch bei reinem Zucker. Hiernach wird die Darstellung der Ausdehnung um so einfacher, je höher die Concentration ist, und dieses findet gleichfalls für andere Lösungen statt[1]).

Indessen lässt sich auch in Bezug auf die Ausdehnung der Mischungen und Lösungen nichts voraussagen. So giebt es nach den bekannten Untersuchungen von Herrn Ch. Ed. Guilleaume Legirungen von Nickel und Stahl, welche nicht einmal die Ausdehnung des Stahles aufweisen, sondern eine so geringe, dass sie als fast ausdehnungslos angesehen werden können; ja, es können Legirungen hergestellt werden, welche sich mit wachsender Temperatur zusammenziehen, statt sich auszudehnen, was im höchsten Grade auffallen muss und nur durch besondere intramoleculare Vorgänge, wie sie beispielsweise Herr E. Wiedemann[2]) bei gewissen Salzen und ihren Lösungen festgestellt hat, erklärt werden kann.

76. Capillarität und Reibung der Mischungen und Lösungen.

Für die Grösse, welche in der Zustandsgleichung den inneren Kräften Rechnung tragen soll, haben wir bei einer Mischung oder Lösung aus zwei Bestandtheilen

[1]) Vergl. auch C. Bender in Wiedem. Ann., Bd. 22, S. 179 ff.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 17, S. 561 ff.

1) $$a = a_{11}c^2 + a_{22}(1-c)^2 + 2a_{12}c(1-c).$$

Es ist schon bemerkt, dass diese Darstellung von Poisson herrührt. Es bestimmt nämlich a auch die capillaren Wirkungen, und Poisson giebt für diese die Formel

2) $$\varrho\left(h + \frac{r}{3}\right) = u^2 f + uu' f_1 + u'^2 f'.$$

u, u' stehen an Stelle von c, $1-c$; f, f_1, f' an Stelle von a_{11}, $2a_{12}$, a_{22}, h bedeutet die Steighöhe der Mischung in einem engen Rohre. Der genannte Forscher hat seine Formel selbst an zwei Mischungen geprüft, an Wasser-Salpetersäure und Wasser-Alkohol. Der Radius r des Rohres war im ersten Falle 0,6565 mm, im zweiten 0,6480. Folgende Zusammenstellung enthält alle Angaben. Die Beobachtungen rühren von Gay-Lussac her.

Wasser-Salpetersäure

Zusammensetzung		Dichte	Steighöhe		
Wasser	Salpeters.		beob.	ber.	Diff.
1	0	1,0000	22,68	22,68	0,00
4/5	1/5	1,0891	20,52	20,49	+ 0,03
2/3	1/3	1,1474	19,17	19,17	0,00
1/2	1/2	1,2151	17,66	17,68	— 0,02
1/3	2/3	1,2751	16,35	16,36	— 0,01
0	1	1,3691	14,08	14,08	0,00

Wasser-Alkohol

Zusammensetzung		Dichte	Steighöhe		
Wasser	Alkohol		beob.	ber.	Diff.
1	0	1,0000	23,16	23,16	0,00
4/5	1/5	0,9779	13,77	16,60	— 2,83
2/3	1/3	0,9657	11,31	13,13	— 1,82
1/2	1/2	0,9415	10,00	10,00	0,00
1/3	2/3	0,9068	9,56	8,23	+ 1,33
1/5	4/5	0,8726	9,40	7,87	+ 1,53
0	0	0,8196	9,18	9,18	0,00

Hiernach stimmt die Formel für die erste Mischung und ist nur wenig brauchbar für die zweite. Poisson selbst hat das bemerkt und auch schon angegeben, dass die Berechnung nur für die Mischungen gilt, welche bei ihrer Herstellung keine Wärmeänderung erfahren. Er

wundert sich deshalb nicht darüber, dass sie für Wasser-Alkoholmischungen nicht ausreicht, sondern eher, dass sie für Wasser-Salpetersäure genügt, da doch in beiden Fällen Erwärmung und Contraction stattfindet.

Bezeichnet man die wahre Cohäsion der Lösung $\left[\text{also } \frac{1}{2} r \left(h + \frac{r}{3}\right) \varrho\right]$ mit α, so ist nach Gleichung 4_1) auf S. 452, indem man noch $2 \varrho_1 \varrho_2 H = 2 \alpha_{12}$ setzt

3) $$\alpha = \alpha_1 c^2 + \alpha_2 (1-c)^2 + 2 \alpha_{12} c (1-c).$$

Aus dieser Gleichung erhellt, dass über α aus den Werthen von α_1 und α_2 nichts vorausgesagt werden kann, da die Grösse α_{12} unbekannt ist. Es kann also α grösser, gleich oder kleiner als α_1 oder α_2 oder als deren Mittelwerth sein und braucht auch nicht der procentischen Zusammensetzung der Mischung oder Lösung zu entsprechen. Herr Volkmann hat diese Formel auf Salzlösungen angewendet[1]). Bezieht sich α_2 auf die gelöste Substanz, α_1 auf die Lösungsflüssigkeit, Wasser, so betrachtet er α_2 und α_{12} als unbekannte Grössen, α_1 und α als bekannte, berechnet durch Ausgleichung jene beiden und bildet die Differenzen der berechneten Grössen $2 \alpha_{12} c (1-c) + \alpha_2 c^2$ gegen die beobachteten $\alpha - \alpha_1 c^2$, denen sie gleich sein sollten. Er findet in allen von ihm untersuchten Lösungen eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, da die Differenzen selten 1 Proc. der Grössen selbst erreichen. Ich stelle hier einige seiner Angaben zusammen.

Chlornatrium				Chlorcalcium				Kohlensaures Kali			
	$\alpha - \alpha_1 c_1^2$				$\alpha - \alpha_1 c_1^2$				$\alpha - \alpha_1 c_1^2$		
c_2	beob.	ber.	Diff.	c_2	beob.	ber.	Diff.	c_2	beob.	ber.	Diff.
0,1372	2 87	2,88	− 0,01	0,2019	4,56	4,60	− 0,04	0,1868	3,95	3,93	+ 0.02
0,1126	2,34	2,34	0,00	0,1582	3.56	3,53	+ 0,03	0,1367	2,77	2,81	− 0.04
0,0727	1,49	1.52	− 0,03	0.1011	2,20	2,19	+ 0,01	0,0787	1,57	1,58	− 0,01
0,0498	1,02	1,01	+ 0,01	0,0545	1,15	1,16	− 0,01	0.0400	0,81	0.79	+ 0.02
0,0251	0,54	0,54	0,00	0,0306	0,61	0,64	− 0,03	0,0196	0,39	0,38	+ 0.01
				0,0107	0,22	0,22	0.00				

Die Differenzen sind in der That klein genug, und das trifft auch zu für wässerige Lösungen von Chlorbaruym, salpetersaurem Kali, salpetersaurem Natrium, kohlensaurem Natron, schwefelsaurem Kali u. s. f.

Die Berechnung der Grössen α_{12} und α_2 hat den Genannten noch zu folgenden Ergebnissen geführt. Er findet

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 17, S. 385 ff.

Gelöste Substanz	α_{12}		α_2		(α_2)	
	1	2	1	2	1	2
$BaCl_2$ . . .	10,6	10,3	15	22	15,3	—
$SrCl_2$ . . .	10,3	—	30	—	11,3	—
$CaCl_2$ . . .	10,7	10,3	28	31	10,1	15,3
KCl	9,6	—	13	—	7,1	11,6
$NaCl$ . . .	10,4	10,0	22	27	6,8	—
K_2CO_3 . . .	9,5	—	30	—	16,3	—
Na_2CO_3 . .	10,1	—	12	—	18,3	21,0
K_2SO_4 . . .	10,6	—	—	—	16,7	—
Na_2SO_4 . .	10,2	—	10	—	18,6	—
KNO_3 . . .	8,6	8,4	8	11	7,1	10,0
$NaNO_3$ . .	9,0	9,1	12	9	8,0	—

Die durch 1, 2 unterschiedenen Unterabtheilungen beziehen sich auf zwei verschiedene Untersuchungsreihen. Ferner geben die unter (α_2) aufgeführten Werthe die von Quincke unmittelbar bestimmten specifischen Cohäsionen der geschmolzenen Salze. Zunächst fällt auf, dass die Werthe von α_{12} verhältnissmässig wenig variiren, der Mittelwerth beträgt 10,0 und die grösste Abweichung von ihm 1,4. Viel veränderlicher sind die α_2. Befinden sich die Salze in der Lösung im gleichen Zustande wie ausserhalb derselben, so sollten die α_2 den (α_2) gleich sein. Das ist nur bei $BaCl_2$ und vielleicht KNO_3 der Fall, sonst sind die Abweichungen sehr bedeutend. In den Lösungen sind die Cohäsionen grösser, als im geschmolzenen Zustande. Eigentlich hätte man das Umgekehrte erwarten sollen, da doch die Salze in den Lösungen viel mehr zertheilt sind, als wenn sie für sich geschmolzen bestehen.

Zur Darstellung der Capillaritätsverhältnisse von Mischungen und Lösungen sind auch noch andere Formeln herangezogen worden, von Rodenbeck und Volkmann für die Oberflächenspannung

4) $$\alpha = c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_2,$$

von Rother die

5) $$\alpha = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{\varrho - \varrho_1}{\varrho_2 - \varrho_1},$$

welche gelten soll, wenn die betreffenden Substanzen keine Contraction oder Dilatation beim Mischen oder Lösen erfahren. Die erst bezeichnete Gleichung etwas abändernd, setzt Whatmough für die Oberflächenspannung

6) $$\alpha = R\,(c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_2),$$

wo R also eine für jeden Fall zu ermittelnde Constante sein soll[1]). Geprüft ist diese Formel zunächst an folgenden Mischungen: Aceton und Chloroform, Aether und Chloroform, Methylalkohol und Isobutylacetat, Benzol und Toluol, Benzol und Aceton, Wasser und Chlorwasserstoff, Wasser und Salpetersäure. Die Unterschiede zwischen Berechnung und Beobachtung sind nur bei den beiden erstgenannten Mischungen erheblicher, wo sie bis zu 1 Proc. und etwas mehr ansteigen. Aber bei vielen anderen Mischungen, namentlich solchen, welche Essigsäure enthalten (mit Jodäthyl, Benzol, Tetrachlormethan, Choroform), giebt die Formel immer bis um 7 Proc. zu kleine Werthe.

Zuletzt erwähne ich noch eine auf Grund kinetischer Betrachtungen abgeleitete Formel von Sutherland[2]). Sind p_1, p_2 die Bruchtheile Gramm zweier in einander gelöster Substanzen in 1 g der Lösung, haben ϱ, ϱ_1, ϱ_2, m_1, m_2 die früher angegebenen Bedeutungen (S. 452), so soll sein

$$7) \qquad \frac{\alpha}{\varrho^2} = p_1^2 \frac{\alpha_1}{\varrho_1^2} + p_2^2 \frac{\alpha_2}{\varrho_2^2} + 2 \frac{A_{12}}{\sqrt{A_{11} A_{22}}} p_1 p_2 \sqrt{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\varrho_1 \varrho_2}} \frac{\left(\frac{m_1}{\varrho_1}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{m_2}{\varrho_2}\right)^{\frac{1}{3}}}{2 \left(\frac{m_1}{\varrho_1}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{m_2}{\varrho_2}\right)^{\frac{1}{3}}}.$$

A_{11}, A_{22}, A_{12} sind proportional den betreffenden Molekularkräften und der vierten Potenz des Abstandes der Molekeln. Es wird aus der Erfahrung nachgewiesen, dass

$$8) \qquad A_{12}^2 = A_{11} A_{22}$$

ist, und da man ausserdem angenähert hat

$$\left(\frac{m_1}{\varrho_1}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{m_2}{\varrho_2}\right)^{\frac{1}{3}} = 2 \left(\frac{m_1}{\varrho_1}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{m_2}{\varrho_2}\right)^{\frac{1}{3}},$$

so geht der obige Ausdruck über in

$$9) \qquad \frac{\alpha}{\varrho^2} = \left(p_1 \frac{\alpha_1^{\frac{1}{2}}}{\varrho_1} + p_2 \frac{\alpha_2^{\frac{1}{2}}}{\varrho_2} \right)^2,$$

das heisst also in

$$\frac{\sqrt{\alpha}}{\varrho} = p_1 \frac{\alpha_1^{\frac{1}{2}}}{\varrho_1} + p_2 \frac{\alpha_2^{\frac{1}{2}}}{\varrho_2}.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. (1901), Bd. 39, S. 129 ff.

[2]) Phil. Magazine, 1894, Bd. 38, S. 188, und 1895, Bd. 40, S. 477.

Für wässerige Lösungen soll A_{12} von $\sqrt{A_{11} A_{22}}$ verschieden sein, für solche wird gesetzt

10) $$\frac{\alpha}{\varrho^2} = \alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2 + 2\alpha_{12} p_1 p_2,$$

eine Gleichung, die nur scheinbar mit der Poisson'schen übereinstimmt, welche ja für α, nicht für $\frac{\alpha}{\varrho^2}$ gelten soll.

Zur Verificirung dieser Formel benutzt Herr Sutherland zunächst Volkmann's oben citirte Ermittelungen für wässerige Lösungen von Na Cl und $Ca Cl_2$ und findet, wenn p_2 sich auf das Salz bezieht:

für Na Cl-Lösung (20° C.)

p_2 . . . :		0,255	0,214	0,144	0,101	0,052	0,000
ϱ . . . :		1,1932	1,1596	1,1074	1,0720	1,0362	1,0000
α	beob.:	8,41	8,20	7,89	7,74	7,61	7,44
	ber. :	8,42	8,22	7,93	7,73	7,57	—

für $Ca Cl_2$-Lösung (19° C.)

p_2 . . . :		0,360	0,294	0,200	0,1135	0,065	0,024	0,000
ϱ . . . :		1,3511	1,2773	1,1789	1,0971	1,0540	1,0179	1,0000
α	beob.:	9,31	8,84	8,22	7,81	7,61	7,51	7,45
	ber.:	9,41	8,83	8,21	7,81	7,63	7,48	—

Die Uebereinstimmung ist gut, die Poisson'sche Formel kann also α und $\frac{\alpha}{\varrho^2}$ darstellen; aber es sind eben mindestens zwei Constanten zur Anpassung an die Erfahrung vorhanden, und es lässt sich deshalb nicht entscheiden, welche Grösse darzustellen ist, wenn es auch auffallen muss, dass α und $\frac{\alpha}{\varrho^2}$ in gleicher Weise von ihren Componenten $\left(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_{12} \text{ und } \frac{\alpha_1}{\varrho_1^2}, \frac{\alpha_2}{\varrho_2^2}, \frac{\alpha_{12}}{\varrho_1 \varrho_2}\right)$ abhängen sollen. Uns interessiren noch die Werthe für $\frac{\alpha_2}{\varrho_2^2}$ und für $\frac{A_{12}}{(A_{11} A_{22})^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\varrho_1 \varrho_2}\right)^{\frac{1}{2}}$. Sie betragen 6,47, bezw. 3,61. Die erste Grösse würde, nach der Dichte der Salze zu urtheilen, für α_2 ungefähr den Volkmann'schen Werth ergeben. Aus der zweiten folgt dann

$$\frac{A_{12}}{(A_{11} A_{21})^{\frac{1}{2}}} = 0{,}52 \text{ für Na Cl und } = 0{,}38 \text{ für } Ca Cl_2.$$

Für andere Salze ist dieses Verhältniss noch grösser.

Auf Grund von Betrachtungen, die ich hier übergehen muss, wird die Formel noch mannigfaltig abgeändert. Warum ich diesen Betrachtungen und den sich anschliessenden Entwickelungen einen grösseren physikalischen Werth nicht beimessen kann, hat seinen Grund darin, dass eben für die einzelnen Grössen die Werthe nicht im Lösungszustande, sondern ausserhalb desselben genommen werden und gegenwärtig nur genommen werden können. Jedenfalls spricht vorläufig nichts gegen die Richtigkeit der Poisson'schen Formel, wenn diese nur gehörig interpretirt wird, doch mögen andere Formeln Aehnliches leisten.

Der Capillaritätscoëfficient wässeriger Mischungen und Lösungen nimmt im Allgemeinen ab mit abnehmendem Wassergehalt, doch giebt es auch Ausnahmen von dieser Regel, bei Chlorammonium-Lösungen findet Zunahme, bei $MgCl_2$ und K_2CO_3 erst Abnahme, dann Zunahme statt. Ist die Dichte der Lösung geringer als die des Wassers, so wird auch die Cohäsion mit wachsender Verdünnung zunehmen. Ist sie grösser, so lässt sich nichts voraussehen. Bei Salzlösungen scheint die Cohäsion mit wachsendem Salzgehalt stets zuzunehmen, wiewohl die capillaren Wirkungen abnehmen. Die Dichte nimmt also rascher zu, als die capillaren Wirkungen fallen. Folgende Zusammenstellung aus Herrn Volkmann's Arbeit enthält Beispiele für die drei Fälle:

Na Cl (20° C.)			$2NH_4Cl$ (16° C.)			$MgCl_2$ (16° C.)		
Salzgehalt	a^2	α	Salzgehalt	a^2	α	Salzgehalt	a^2	α
34,19	14,09	8,41	35,94	15,36	8,26	34,60	14,31	8,83
27,29	14,14	8,20	22,42	15,21	8,01	23,76	14,29	8,36
16,82	14,25	7,89	10,71	15,04	7,73	10,95	14,50	7,86
11,25	14,44	7,74	—	—	—	4,59	14,76	7,65
5,54	14,70	7,61	—	—	—	—	—	—

Bei wässerigen Lösungen von Schwefelsäure soll die Cohäsion mit wachsendem Gehalt an Schwefelsäure erst zunehmen, dann abnehmen. Nach Whatmough[1]) hat man nämlich:

Procente:	0	10	20	30	40	45	50
α	7,557	7,614	7,723	7,863	7,988	8,062	8,044
Procente:	60	70	80	90	98,5		
α	7,986	7,846	7,552	6,858	5,721		

Das Maximum liegt zwischen 45 Proc. und 46 Proc., und dieser Gang mag mit dem eigenthümlichen Verhalten der Dichte solcher Lösungen zusammenhängen.

Abnahme der Cohäsion und darauf folgende Zunahme und um-

[1]) S. 164.

gekehrt findet man auch bei nicht wässerigen Lösungen, wie Schwefelkohlenstoff und Dichloräthyl, Essigsäure und Jodäthyl, Essigsäure und Chloroform u. s. f. In anderen Fällen findet wiederum gar keine oder nur sehr geringe Aenderung der Cohäsion statt, wie bei Mischungen von Aethylacetat mit Amylalkohol, von Benzol und Jodäthyl, Tetrachlormethan und Chloroform u. s. f.

Nach Poisson's Formel tritt ein Grenzwerth für α ein, wenn

$$\alpha_1 c_1 - \alpha_2 (1 - c_1) + \alpha_{12} (1 - 2 c_1) = 0,$$

also

$$c_1 = \frac{\alpha_2 - \alpha_{12}}{\alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_{12}} = \frac{1}{\frac{\alpha_1 - \alpha_{12}}{\alpha_2 - \alpha_{12}} + 1}$$

ist. Da nun c höchstens 1 betragen darf, so kann ein Grenzwerth schon sicher stattfinden, wenn α_{12} negativ ist. Für ein positives α_{12} kann ein Grenzwerth nur vorhanden sein, wenn α_{12} entweder kleiner oder grösser ist als jedes der beiden α. Also ein Grenzwerth für α kann vorhanden sein bei

$$\alpha_{12} < 0;$$
$$\alpha_{12} > 0, \quad \alpha_{12} < \alpha_1, \quad \alpha_{12} < \alpha_2;$$
$$\alpha_{12} > 0, \quad \alpha_{12} > \alpha_1, \quad \alpha_{12} > \alpha_1.$$

Ausgeschlossen sind hiernach Fälle, in denen α_{12} positiv ist und zwischen den beiden α liegt. Beispielsweise kann, da α_1 für Wasser 7,5 etwa beträgt, nach der Tabelle auf Seite 479 für die dort aufgeführten Salze ein Grenzwerth für α nur vorhanden sein für die Lösungen von Na_2SO_4 und KNO_3.

Die Fälle, wo die Grenzwerthe gerade auf einen der Endpunkte der Lösungen fallen, auf $c_1 = 0$ oder $c_1 = 1$, geben $\alpha_{12} = \alpha_2$ oder $\alpha_{12} = \alpha_1$. Sind beide Bedingungen erfüllt, so tritt die gleichfalls als festgestellt bezeichnete Erscheinung ein, dass α überhaupt von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig ist. Doch sollten alsdann die beiden Bestandtheile gleiche Cohäsion haben. Haben sie gleiche Cohäsion, so ist nach der Formel α stets von der Concentration unabhängig. Ob das den Thatsachen entspricht, weiss ich nicht.

Für wässerige Lösungen von Chloriden hat Herr Quincke[1]) die Abhängigkeit vom Salzgehalt y dargestellt durch eine lineare Formel

$$\alpha = \alpha_1 + a y,$$

wo α_1 die Cohäsion des Wassers und a eine für alle Chloride gleiche Constante ist. Letztere beträgt nach ihm 0,1783, wenn man y durch die Zahl Salzäquivalente auf 100 H_2O ausdrückt. Volkmann hat diese Formel allgemeiner geprüft, er hat sie für die früher schon

[1]) Pogg. Ann., Bd. 160, S. 337, 560.

erwähnten Lösungen mit grosser Annäherung als solche bestätigt gefunden. Doch sind Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung vorhanden, die, wenn auch klein, doch nicht den Beobachtungsunsicherheiten zuzuschreiben waren. Endlich fand sich die Constante a für Salze gleicher Art meist nur annähernd gleich. So war:

für	$BaCl_2$:	$a = 0{,}174$	für $2KCl$: $a = 0{,}159$
„	$SrCl_2$:	$a = 0{,}187$	„ $2NaCl$: $a = 0{,}181$
„	$CaCl_2$:	$a = 0{,}204$	„ K_2SO_4: $a = 0{,}153$
„	$MgCl_2$:	$a = 0{,}197$	„ Na_2SO_4: $a = 0{,}152$
„	$2KNO_3$:	$a = 0{,}105$	„ K_2CO_3: $a = 0{,}190$
„	$2NaNO_3$:	$a = 0{,}111$	„ Na_2CO_3: $a = 0{,}112$

Nach Herrn Whatmough soll Quincke's Behauptung hinsichtlich der Gleichheit der Constante a für Chloride doch zu Recht bestehen. Er findet für alle Chloride, die Cl oder Cl_2 enthalten:

$$\alpha = 7{,}557 + 0{,}1857\,y.$$

Ausgenommen sollen sein NH_4Cl und $CaCl_2$. Lösungen des letzteren Salzes weichen auch nach Volkmann am meisten von Quincke's Regel ab. Ausserdem soll a für Sulfate 0,1585, für Nitrate 0,1535 sein. Doch soll die Regel auf Lösungen relativ geringer Concentration beschränkt werden müssen.

Mischt man verschiedene Lösungen mit einander, so soll die Oberflächenspannung nach Rother[1]) sich gemäss der Mischungsregel berechnen lassen. Da die Spannungen für Chloride gleichen Salzgehalts gleich sind, so folgt z. B., dass, wenn Chloridlösungen zu immer gleichem Gesammtsalzgehalt vermischt werden, die Oberflächenspannung keine Aenderung erfährt. Dieses hat Herr Whatmough[2]) für Gemische von KCl- und NaCl-Lösungen nachgewiesen. In anderen Fällen, so z. B. für Gemische dreier Componenten, soll die erweiterte Gleichun

11) $$\alpha = p_1\alpha_1 + p_2\alpha_2 + p_3\alpha_3,$$

wo $p_1 + p_2 + p_3 = 1$ ist, gelten. Die Richtigkeit wird an Mischungen aus Chloroform, Benzol und Aceton dargethan. Endlich ist noch zu bemerken, dass der gleiche Forscher auch das Verhalten von Lösungen solcher Stoffe untersucht hat, die sich nicht in allen Verhältnissen mit einander mischen, für die es aber eine Temperatur giebt, die kritische Mischungstemperatur (S. 439 ff.), bei welcher eine Vermischung in allen Verhältnissen stattfindet. Die gesättigte Lösung eines Stoffes a in b zeigte eine andere Spannung als die des Stoffes b in a; aber je mehr die Temperatur sich jenem kritischen Betrage näherte, desto mehr näherten sich auch die Werthe der Spannungen der beiden gesättigten Lösungen.

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 21, S. 576.
[2]) l. c., S. 185.

Da Lösungen und Mischungen in ihrem physikalischen Verhalten sich von den einfachen Körpern nicht wesentlich unterscheiden, werden zwischen ihren Capillaritätserscheinungen und anderen Erscheinungen ähnliche Beziehungen bestehen, wie bei den einfachen Körpern. Röntgen und Schneider[1]) haben dieses für die molekulare Compression nachgewiesen, sie finden, dass innerhalb gewisser Gruppen von Salzlösungen gleicher Molekelnzahl der Lösung mit grösserer molekularer Compressibilität immer die kleinere Oberflächenspannung zukommt. Dem entsprechend fällt auch bei einer und derselben Lösung die molekulare Compressibilität mit wachsender Concentration und steigt die Oberflächenspannung. Folgende Zahlen mögen als Beispiel für beides gelten. Die Einheiten sind willkürlich gewählt, da es nur auf Vergleichung ankommt.

Gelöste Substanz	700 Mol. in Lösung		1500 Mol. in Lösung	
	molekulare Compression	Oberflächen-spannung	molekulare Compression	Oberflächen-spannung
Li J	0,955	112,27	0,918	113,23
$LiNO_3$	0,945	112,81	0,893	114,22
Li Br	0,943	112,89	0,887	114,43
Li Cl	0,933	113,20	0,868	115,01
Li OH	0,888	113,27	0,782	115,21
Li_2SO_4	0,827	114,23	0,682	117,61

Gleiches gilt für Wasser-Schwefelsäurelösungen; die Oberflächenspannungscurve ist fast genau das Gegenbild der Compressibilitätscurve.

Man hat geglaubt, dieses reciproke Verhältniss aus van der Waals' Theorie ableiten zu können, aber das trifft nicht zu.

Endlich erwähne ich noch, dass auch die molekulare Oberflächenspannung (Seite 51, Gleichung 22) nach den Untersuchungen von Ramsay und Aston[2]), sowie nach denen von Pekár[3]) von Mischungen und Lösungen sich ganz so verhält wie die von einfachen Flüssigkeiten, falls man das Molekulargewicht auf Grund des molekularen Mischungsverhältnisses ermittelt. Ob nicht für Lösungen mit dissociirten oder ionisirten Molekeln eine Ausnahme zu machen ist, steht dahin. Für solche Lösungen soll nach M. Gregor und E. H. Archibald[4]) eine Eigenschaft S_L in einer Lösung mit der gleichen Eigenschaft S_W in reinem Wasser in der Beziehung stehen:

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 21, S. 208 ff.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 15, S. 89.
[3]) Ebendas., Bd. 39, S. 433.
[4]) Citirt nach Forch, Wiedem. Ann., Bd. 68, S. 814.

12) $$S_L - S_W = k(1 - \delta)c + l\delta c,$$

woselbst δ den Dissociationsgrad festsetzt und k und l Constanten sind. Wendet man diese Gleichung an auf die Aenderung der Oberflächenspannung, indem man setzt

$$(\alpha_W - \alpha_L)\frac{1}{c} = w,$$

so wird also

13) $$w = k(1 - \delta) + l\delta.$$

Die Formel würde für kleine δ ergeben $w = k$, und das entspricht nicht der Erfahrung. Für stark dissociirte Salze soll sie nach Herrn Forch[1]) gute Dienste leisten.

In ähnlicher Weise, wie es von Poisson für die Capillaritätsverhältnisse geschehen ist, hat O. E. Meyer auch die Reibung von Mischungen und Lösungen durch die der Bestandtheile darzustellen versucht. Er setzt den Reibungscoëfficienten

14) $$\eta = (\eta_W + 2y\eta_{WS} + y^2\eta_S)\left(\frac{\varrho}{1 + y}\right)^2.$$

Hierin ist ϱ die Dichte, y der Gehalt der Lösung an gelöster Substanz, η_W ist der Reibungscoëfficient des Lösungsmittels, η_S derjenige der gelösten Substanz, η_{WS} der entsprechende Coëfficient zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz. Die η müssen sich auf den Zustand des Lösungsmittels und der gelösten Substanz in der Lösung beziehen, sonst hätte die Formel keinen rechten Sinn, da, wenn die gelöste Substanz fest ist, η_S unendlich gross sein würde. Dieses hervorzuheben ist nothwendig. Man hat nämlich geglaubt, die Formel anfechten zu müssen, weil wässerige Salzlösungen bekannt sind, zum Beispiel solche von KCl, NH_4Cl, NH_4NO_3, deren Reibungscoëfficient kleiner ist als derjenige des Wassers[2]). Identificirte man nun η_W mit dem letzteren Coëfficienten, so müsste η_S oder η_{WS} negativ sein sicher in denjenigen Fällen, in welchen $\frac{\varrho}{1 + y}$ grösser war als 1. Das ist aber nach der Bedeutung der Reibungscoëfficienten nicht möglich, also — schloss man — kann die Formel physikalisch nicht zutreffen. Aber η_W ist nicht der Reibungscoëfficient des Wassers, sondern der des Wassers in der Lösung, ebensowenig η_S der Coëfficient des Salzes, sondern der des Salzes in der Lösung, und diese Coëfficienten können und werden (bei Salzen müssen sie sogar) kleiner sein als im freien Zustande der Substanzen, η_{WS} braucht also nicht negativ zu sein.

---

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 68, S. 815.

[2]) Sprung, Pogg. Ann., Bd. 159, S. 27; Slotte, Wiedem. Ann., Bd. 14, S. 19.

O. E. Meyer fand z. B., wenn η_W gleich dem Reibungscoëfficienten für Wasser angesetzt wurde, was nur für ganz verdünnte Lösungen zulässig ist, bei Lösungen

von Na_2SO_4:	. . . .	$\eta_S = 0{,}186$,	$\eta_{WS} = 0{,}0112$
„ K_2SO_4:	. . . .	$\eta_S = 0{,}000$,	$\eta_{WS} = 0{,}0127$
„ $NaNO_3$:	. . . .	$\eta_S = 0{,}033$,	$\eta_{WS} = 0{,}0078$
„ KNO_3:	. . . .	$\eta_S = 0{,}000$,	$\eta_{WS} = 0{,}0029$

in C. G. S.-Einheiten bei 17° C. Die Zahlen für η_S bei K_2SO_4 und KNO_3 thun schon dar, dass es sich hier nicht um die Reibungscoëfficienten der Salze selbst handeln kann.

Svante Arrhenius[1]) hat eine andere Formel zur Darstellung des Reibungscoëfficienten von Lösungen aufgestellt. Sind y und y' die Grammäquivalente des Lösungsmittels und der gelösten Substanz, so setzt er

15) $$\eta = A^y B^{y'} = A^y B^{1-y}.$$

Für $y = 0$ wäre

$$\eta = B,$$

für $y = 1$ dagegen

$$\eta = A,$$

also sollten A und B die Reibungscoëfficienten der gelösten Substanz, bezw. des Lösungsmittels sein, so dass wäre

16) $$\eta = \eta_S^{1-y} \eta_W^{y}.$$

Setzt man den Werth für das Lösungsmittel gleich 1, so bleibt

17) $$\eta = \eta_S^{1-y} \quad B^{1-y}.$$

Die Vergleichung mit den Beobachtungen ergab vielfach gute Uebereinstimmung, wiewohl nur eine Constante B zu ermitteln ist. Ich führe einige Zahlen für Lösungen in Wasser an:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Diese und noch 21 andere untersuchte Lösungen betrafen alle Nichtelektrolyte. In allen diesen Fällen ist $B > 1$ gefunden worden, so dass durch die Hinzufügung der Nichtelektrolyte die Reibung des Wassers vergrössert wurde. Arrhenius macht darauf deshalb besonders aufmerksam, weil sich unter den untersuchten Substanzen auch solche befanden, welche eine geringere Reibung haben als Wasser, wie zum Beispiel Methylalkohol, Aceton, Aethylformiat, Propylformiat, Methylacetat, Aethylacetat, Propylacetat. Wiewohl ferner die innere Reibung der untersuchten Stoffe selbst von ∞ bis 0,4 oder 0,3 herabging, fand sich doch die Grösse B bei 0° nur zwischen 1,068 (für Lösung von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 1, S. 285 ff.

v	η			
	0°		24,7°	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
	Methylalkohol			
10	1,834	—	1,227	—
5	1,159	1,155	1,114	1,112
	Aethylalkohol			
10	1,556	—	1,348	—
5	1,241	1,247	1,167	1,161
	Glycerin			
7,41	1,290	—	—	—
8,56	—	—	1,315	—
4,39	1,167	1,163	—	—
4,58	—	—	1,161	1,158

Rohrzucker $\eta_S = \infty$) und 1,011 (für Lösung von Methylformiat, wofür η_S vielleicht 0,4 beträgt) liegen. Arrhenius sagt darum mit Recht, dass ein Zusammenhang zwischen der Grösse B und der Reibung der gelösten Substanzen kaum zu existiren scheint, wenngleich naturgemäss B für Lösungen fester Körper grösser sein wird als für solche flüssiger. Ausserdem nimmt B ab mit wachsender Temperatur, wie bei Flüssigkeiten die Reibung überhaupt (S. 79).

Die Formel ist auch für Elektrolyte verwendbar, ebenso für Mischungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten. Unter den Elektrolyten giebt es einige, welche die innere Reibung des Wassers verringern. Auch hier nimmt der Einfluss der gelösten Substanz ab mit wachsender Temperatur.

Eine sehr eingehende Prüfung der Arrhenius'schen Formel hat A. Kanitz[1]) ausgeführt, Mischungen und Lösungen, sowie Gemische von solchen in grosser Zahl sind untersucht worden. Es ergab sich eine gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, so lange durch die Concentration das Verhältniss der dissociirten Molekeln zu den nicht dissociirten nicht geändert wurde. Traten Aenderungen in diesem Verhältnisse ein, so kamen Abweichungen bis zu mehreren Procent vor.

Die Ermittelung der Constante B ergab:

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 22, S. 336 ff.

Gelöste Substanz	B	
	berechnet aus Normal-Lösung	berechnet aus $^1/_2$ Normal-Lösung
NH_3	1,0233	1,0227
NH_4Cl	0,9931	0,9960
NH_4NO_3	0,9709	0,9693
$NHSO_4$	1,1164	1,1120
KOH	1,1282	1,1287
K_2CO_3	1,1652	1,1642
K_2CrO_7	—	1,0054
$NaOH$	1,2348	1,2339
Na_2CO_3	1,2861	1,2879
$CHCl_2COOH$ . . .	1,2707	1,2773

Die Abweichungen der beiden Reihen sind fast durchweg geringfügig.

In Bestätigung der Ergebnisse von Reyher[1]) und J. Wagner[2]) und der entsprechenden Angabe von Arrhenius fand sich zugleich, dass die Vermehrung der Molekelnzahl durch Dissociation bald eine Vergrösserung, bald eine Verkleinerung der Reibung ergab und dass vielfach die Reibung mit steigendem Atomgewicht der gelösten Substanz abnimmt, was eigentlich sehr auffallend ist.

Arrhenius selbst hat schon hervorgehoben, dass seine Formel nur für schwach concentrirte Lösungen gelten kann.

77. Specifische Wärme der Mischungen und Lösungen.

Ein erster Versuch, die specifische Wärme der Mischungen und Lösungen aus den specifischen Wärmen der Bestandtheile zu ermitteln, kann nach der einfachen Mischungsregel gemacht werden. Sind die Mengen zweier in einander gelöster Stoffe M_1, M_2 und die specifischen Wärmen dieser Stoffe c_1, c_2, so lautet also der einfachste und nächstliegende Ansatz für die specifische Wärme c der Lösung

$$1) \qquad c = \frac{M_1 c_1 + M_2 c_2}{M_1 + M_2}.$$

Diese Formel genügt in der That in manchen Fällen, so namentlich bei Lösungen fester Körper in einander, den Legirungen. Nach Regnault ist z. B. für die Legirungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 2, S. 744.
[2]) Ebendas., Bd. 5, S. 30.

$BiSn$: c beobachtet . . 0,0400, berechnet . . 0,0399

$BiSn_2$: c „ . . 0,0450, „ . . 0,0452.

Doch muss die Legirung sich hinreichend weit vom Schmelzpunkt befinden, wobei sie fest oder flüssig sein kann.

Auch bei gewöhnlichen Lösungen lässt sich c manchmal nach der Formel 1) berechnen. Als Beispiel [1]) führe ich die von Schüller ermittelten Zahlen für Mischungen von Chloroform und Benzin an.

Gewichtstheile Benzin auf 100 Gewichtstheile Chloroform	Specifische Wärme bei constantem Druck		
	beobachtet	berechnet nach 1)	Differenz
24,20	0,2782	0,2700	+ 0,0082
50,50	0,2959	0,2959	0,0000
75,74	0,3147	0,3136	+ 0,0011
97,10	0,3257	0,3252	+ 0,0005
196,62	0,3556	0,3563	— 0,0007
294,66	0,3727	0,3726	+ 0,0001
386,66	0,3793	0,3814	— 0,0021

Die Differenzen sind klein genug, im Mittel ergeben sie etwa + 0,0011, doch scheint es, als ob mit zunehmendem Gehalt an Benzin die specifische Wärme erst grösser ist und dann kleiner wird, als sie nach der Zusammensetzung sein sollte.

In der Regel jedoch reicht die Formel 1) nicht aus. Mischungen, welche Alkohole enthalten, zeigen eine grössere specifische Wärme, als dieser Formel entspricht. Dies ist für Mischungen aus Wasser und Aethylalkohol schon lange bekannt und findet auch z. B. statt für Mischungen aus Alkohol und Chloroform, wie folgende Zusammenstellung ergiebt, die auch die Zahlen für Alkohol und Wasser enthält:

(Siehe nebenstehende Tabelle).

Die specifischen Wärmen der Bestandtheile bei 15° C. sind für Chloroform etwa 0,234, für Alkohol 0,540, für Wasser 1. Hiernach haben zwar die Chloroform-Alkoholmischungen durchgängig kleinere specifische Wärmen als der Bestandtheil mit der grösseren specifischen Wärme, dagegen zeigen Wasser-Alkoholmischungen bis zu 35 Proc. und darüber eine höhere specifische Wärme, als selbst dem Wasser zukommt. Ferner ändert sich die specifische Wärme der ersten Mischung immer im gleichen Sinne, die der zweiten dagegen steigt erst an, um darauf abzunehmen. Das Verhältniss der beobachteten specifischen Wärme zur berechneten wächst in beiden Fällen erst

[1]) Wegen der Literatur, wo sie hier nicht angegeben ist, wird auf die Lehrbücher der Physik verwiesen.

Chloroform und Alkohol				Wasser und Alkohol			
Gewichtsprocente Alkohol	Specifische Wärme			Gewichtsprocente Alkohol	Specifische Wärme		
	beob. $= c$	ber. $= c'$	$\frac{c}{c'}$		beob. $= c$	ber. $= c'$	$\frac{c}{c'}$
16,75	0,3348	0,2962	1,1303	14,90	1,0391	0,9424	1,1026
28,77	0,3919	0,3410	1,1495	20,00	1,0456	0,9227	1,1331
33,92	0,4130	0,4002	1,1466	22,56	1,0436	0,9128	1,1433
39,78	0,4315	0,3821	1,1290	28,56	1,0354	0,8896	1,1639
47,00	0,4539	0,4090	1,1098	35,22	1,0076	0,8638	1,1665
56,46	0,4841	0,4443	1,0896	44,35	0,9610	0,8285	1,1599
72,8	0,5331	0,5052	1,0552	49,46	0,9162	0,8103	1,1307
				49,93	0,9096	0,8061	1,1284
				54,09	0,8826	0,7909	1,1159
				54,45	0,8793	0,7895	1,1139
				58,17	0,8590	0,7751	1,1082
				73,90	0,7771	0,7172	1,0771
				83,00	0,7168	0,6817	1,0515

an und nimmt später ab. Die Bedeutung dieser Ergebnisse wird später erhellen. Die Formel aber zeigt sich in diesen Fällen als gänzlich unanwendbar, sie würde Fehler bis zu 15 Proc. und mehr ergeben, die Abweichungen von ihr steigen rasch an, um hierauf langsam zu sinken.

Auch auf Lösungen findet jene Formel keine ausreichend genaue Anwendung [1]). Kochsalzlösungen und die meisten anderen Lösungen haben kleinere specifische Wärmen, als der Berechnung zu Folge sein sollte. Doch giebt es auch Lösungen mit grösserer specifischer Wärme. So haben wir zur Darstellung beider Fälle [2]):

$MgSO_4$ = Wasser				$NaC_2H_3O_2$ = Wasser			
Gewichtsproc. des wasserfreien Salzes	c	c'	$\frac{c}{c'}$	Gewichtsproc. des wasserfreien Salzes	c	c'	$\frac{c}{c'}$
11,8	0,857	0,909	0,943	8,35	0,938	0,942	0,996
27,0	0,730	0,791	0,923	18,55	0,870	0,871	0,999
29,4	0,709	0,772	0,918	23,30	0,855	0,837	1,045
30,8	0,697	0,762	0,915	31,30	0,815	0,782	1,046
33,9	0,669	0,737	0,908				
35,7	0,652	0,723	0,902				
37,7	0,633	0,708	0,894				

[1]) Eine grosse Zahl von Angaben findet der Leser in Gerlach's Seite 461 citirter Arbeit.

[2]) Bindel in Wiedem. Ann., Bd. 40, S. 388.

Wässerige Lösungen von $NH_4Al(SO_4)_2$ und $KAl(SO_4)_2$ stehen insofern in der Mitte, als für sie das Verhältniss $\frac{c}{c'}$ erst abnimmt, dann zunimmt.

In sehr eigenartiger Weise hat Herr Tammann[1]) versucht, die specifische Wärme von Lösungen aus den Wärmen der Bestandtheile zu ermitteln. Er bemerkt zunächst, dass für die letzteren Wärmen diejenigen Beträge zu nehmen sind, welche den Stoffen in der Lösung zukommen. Ist also γ_1 die molekulare specifische Wärme des Lösungsmittels in der Lösung, γ_2 die des gelösten Stoffes in der Lösung, so hätte man

$$2) \qquad c = n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2.$$

n_1 ist die Zahl Grammmolekeln des Lösungsmittels, n_2 die der gelösten Substanz, beide in der Masseneinheit Lösung. Bei verdünnten Lösungen betrachtet man (S. 430) den gelösten Stoff als im Zustande eines idealen Gases befindlich. Ist der Stoff in Ionen dissociirt, so wird man ihn in der Lösung auch als einatomig ansehen. Da nun bei Gasen $m(c_p - c_v) = 1{,}98$ und bei einatomigen Gasen ausserdem $c_p = 1{,}667\, c_v$ ist, so hätte man $m c_v = 2{,}97$. Hiernach nimmt Herr Tammann als molekulare Wärmecapacität bei constantem Volumen einer Grammmolekel Ion in runder Zahl 3 Gramm-Calorien an. Für das Lösungsmittel haben wir zunächst (Bd. I, S. 87, Gleichung 61)

$$c_v = c_p - \frac{1}{J}\vartheta\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\frac{\partial v}{\partial\vartheta}.$$

Andererseits ist (Bd. I, S. 88, Gleichung 68):

$$(c_1)_p = c_{p=0} - \frac{1}{J}\vartheta\int\left(\frac{\partial^2 v}{\partial\vartheta^2}\right)_p dp:$$

Er betrachtet nun das Lösungsmittel in der Lösung wie dieses Mittel im freien Zustande, aber unter höherem Drucke stehend. Ist dieser Ueberdruck ΔK, so wird also sein

$$3) \qquad (c_1)_{\Delta K} = c_{p=0} - \frac{1}{J}\vartheta\int\left(\frac{\partial^2 v}{\partial\vartheta^2}\right)_{\Delta K} dp,$$

und wir bekommen

$$4) \qquad (\gamma_1)_v = (\gamma_{p=0}) - \frac{1}{J}\vartheta m_1\int\left(\frac{\partial^2 v}{\partial\vartheta^2}\right)_{\Delta K} dp + 3n_2,$$

woselbst m_1 das Molekulargewicht des Lösungsmittels bedeutet. $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial\vartheta^2}\right)_{\Delta K}$ ist, streng genommen, auf die Lösung zu beziehen. Bei verdünnten Lösungen darf man jedoch für diese Grösse die Werthe, die sie für das Lösungsmittel hat, annehmen. Wie Herr Tammann

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 18, S. 625 ff.

Formeln für diese Grösse, für Wasser, berechnet, ist Seite 145 dieses Bandes dargethan. Die Formeln stellen sich als Functionen des Druckes, in unserem Falle somit als solche von ΔK dar. Es bedarf also noch der Kenntniss dieser Grösse. Wegen der Betrachtungen, die dem genannten Forscher zu dieser Kenntniss verhelfen, muss ich auf die Originalabhandlung verweisen, entscheidend ist dabei die Contraction, welche bei der Lösung eintritt. Ich führe zwei Beispiele seiner vollständigen Berechnung an:

Lösung KCl in Wasser

n_1 . . .	200	100	50	30	15	
ΔK . .	130	260	507	801	1304	Atmosphären
$c_{\Delta K}$ . .	0,992	0,984	0,972	0,960	0,947	Calorien
γ_1 . . .	3571	1772	875,0	518,7	256,6	„
n_2 . . .	2	2	2	2	2	
γ_2 . . .	6	6	6	6	6	
γ ber. . .	3577	1778	881,0	524,7	261,6	
γ beob. .	3565	1775	881,0	522,6	262,4	nach Thomsen,
	—	1770	880,0	—	—	„ Marignac.

Lösung HCl in Wasser

n_1 . . .	200	100	50	25	12,5	
ΔK . .	86	180	350	652	1400	Atmosphären
$c_{\Delta K}$ . .	0,995	0,989	0,980	0,966	0,947	Calorien
γ_1 . . .	3580	1780	882	434,7	213,0	„
n_2 . . .	2	2	2	2	2	
γ_2 . . .	6	6	6	6	6	
γ ber. .	3586	1786	888	440,7	219,0	
γ beob. .	3561	1770	873	—	—	nach Thomsen,
		1772	874	427,5	—	„ Marignac.

Die Uebereinstimmung der beobachteten Werthe mit den berechneten ist eine ausgezeichnete, wenn auch die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung in den Beispielen und in mehreren anderen Fällen alle nach einer Richtung fallen.

Im Uebrigen ist die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Concentration vielfach eine recht verwickelte. So nimmt diese Wärme für eine Lösung von Aetznatron in Wasser zuerst ab (bis zu 50 Proc. Natrongehalt), darauf steigt sie (bis gegen 75 Proc. Natrongehalt), zuletzt sinkt sie wieder [1]). Die Interpolationsformeln, die man

[1]) Blümcke, Wiedem. Ann., Bd. 25, S. 418.

aufgestellt hat, sind die üblichen. Für Chlorkaliumlösung in Wasser soll z. B. nach Herrn Drecker [1]) sein

$$c = 1{,}022 - 0{,}01603\,y + 0{,}00016\,y^2.$$

y ist der procentische Salzgehalt der Lösung. Für geringe Procentgehalte kann die Formel, wie Herr Drecker selbst bemerkt, nicht stimmen, da für Wasser $c = 1{,}022$ herauskommen würde, was viel zu viel ist. Mit dem Werthe $c = 1$ für Wasser liess sich aber die Formel den Ermittelungen nicht anpassen.

Eine andere von Mathias für verdünnte Lösungen gegebene Formel lautet

$$5) \qquad c = \frac{a + n}{b + n} c_1.$$

n bedeutet die Zahl Grammäquivalente des Lösungsmittels auf ein Grammäquivalent gelöster Substanz, a und b sind Constanten. Beispielsweise hat man

NaCl=Wasser $a = 11{,}65$, $b = 20$				HCl=Wasser $a = 2{,}63$, $b = 10{,}71$			
n	c beob.	c ber.	Differenz	n	c beob.	c ber.	Differenz
40	0,863	0,861	+ 0,002	40	0,855	0,852	+ 0,003
60	0,895	0,895	0,000	100	0,932	0,932	0,000
100	0,931	0,930	+ 0,001	200	0,964	0,965	— 0,001
200	0,962	0,962	0,000	400	0,979	0,982	— 0,003
400	0,978	0,978	0,000				

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist gut. Je kleiner n, desto mehr nähert sich der berechnete Werth dem Verhältniss $\frac{a}{b} c_1$, das wäre also die specifische Wärme des Salzes. Für Kochsalz käme 0,58 heraus, während der thatsächliche Werth nur 0,21 beträgt. Geht man von diesem letzteren Werthe aus, so dass $a = 0{,}21\,b$ wäre, und berechnet nun a aus dem Betrage von c für $n = 400$, so folgt $b = 11{,}46$, $a = 2{,}41$ und damit für $n = 40$, $c = 0{,}822$, was um 0,041 zu klein ist. Aus dem Werthe des c für $n = 40$ fände sich $b = 8{,}39$, $a = 1{,}76$ und für $n = 400$ ergäbe sich $c = 0{,}984$, was gegen den beobachteten Werth nur um 0,006 zu gross ist. Doch soll die Anwendbarkeit der Formel auf Lösungen beschränkt sein, welche mindestens 25 Molekel Lösungsmittel auf 1 Molekel gelöster Substanz enthalten. Setzt man $\frac{a}{b} c_1 = c_2$ und bezieht die Mathias'sche Glei-

[1]) Drecker, Wiedem. Ann., Bd. 34, S. 958.

chung auf molekulare specifische Wärme, indem man mit m, m_1, m_2 die betreffenden Molekulargewichte bezeichnet, so hätte man

$$6) \qquad c = \frac{m_2 c_2 + n m_1 c_1}{m_1 + m_1 n_1}.$$

Das ist die Wöstyn'sche Regel, doch muss man alsdann unter m_1, m_2, c_2, c_1 die Werthe dieser Grössen im Lösungszustande der betreffenden Stoffe verstehen, denn mit den Werthen für die Stoffe selbst entspricht diese Regel der Erfahrung im Allgemeinen nicht. Es ist nämlich nach jener Regel

$$(m_1 + m_1 n_1) c - n m_1 c_1 = m_2 c_2.$$

Die links stehende Grösse müsste also für alle Lösungen einer Substanz, die eine Molekel von ihr enthalten, denselben Werth haben. Das ist aber nicht der Fall, wenn man mit denjenigen Beträgen von m_1, m_2, c_1, c_2 rechnet, welche den Substanzen selbst zukommen. Man findet dann nämlich, dass in wässerigen Lösungen diese Grösse mit wachsendem n, wachsender Verdünnung, im Allgemeinen stark abnimmt und sogar negative Beträge bekommen kann. So fällt sie für eine SO_3-Lösung, wenn n von 5 bis 200 steigt, vom Betrage + 2,7 bis zu dem — 5,0, für eine NH_4NO_3-Lösung unter gleichen Umständen vom Werthe + 28,7 bis auf 6 oder 2.

Gerlach[1]) hat noch für wässerige Lösungen das Verhalten der Grösse $\frac{1 - c}{\varrho - 1}$ verfolgt, wo ϱ die Dichte bedeutet; er findet, dass dieselbe mit wachsender Verdünnung im Allgemeinen zunimmt, die specifische Wärme unter diesen Umständen also rascher wächst als das specifische Gewicht. So für Lösungen von NaCl, KCl, NH_4Cl, $NaNO_3$, KNO_3 und eine grosse Zahl anderer Salze. Doch giebt es auch hier Ausnahmen, indem die Grösse mit wachsender Verdünnung erst ansteigt und dann abnimmt, z. B. für Lösungen von Salzsäure. Ausserdem soll bei gleicher molekularer Concentration die specifische Wärme wachsen mit wachsendem Molekulargewicht des gelösten Salzes.

Was die specifische Wärme bei constantem Volumen anbetrifft, so ist zunächst auf Tammann's oben mitgetheilte Berechnungsmethode zu verweisen. Herr J. Drecker[2]) hat sie für wässerige Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium aus der Formel

$$c_v = c_p + \frac{1}{J} \frac{\vartheta \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}$$

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 27, S. 343 ff.
[2]) Wiedem. Ann. , Bd. 34, S. 968.

abgeleitet. $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ und $\frac{\partial v}{\partial p}$ hat er aus seinen Beobachtungen über die thermische Ausdehnung und Compression der genannten Lösungen entnommen, c_p aus entsprechenden Ermittelungen. Er findet, dass die genannte specifische Wärme mit wachsendem Salzgehalt ständig abnimmt, und zwar in beiden Fällen stärker als die specifische Wärme bei constantem Druck. Ausserdem ist sie stets kleiner als die nach der Mischungsformel 1) zu berechnende und weicht von dieser mehr ab, als das bei der specifischen Wärme unter constantem Druck der Fall ist. Daraus folgt, „dass die innere Ausdehnungsarbeit in den Lösungen eine grössere ist als die Summen dieser Arbeiten bei den Bestandtheilen der Lösung".

Endlich erwähne ich, dass die molekulare specifische Wärme von wässerigen Lösungen, d. h. die Grösse $c' = (n_2 m_2 + n_1 18) c$ für Lösungen mit einer Molekel Salz ($n_2 = 1$) sich als lineare oder quadratische Function von n_1 soll darstellen lassen. Bindel[1]) giebt zum Beispiel für Lösungen von $MgSO_4$, $KClO_3$, $Pb(NO_3)_2$ die Formeln

$$c' = 17{,}86\,n + 8{,}338, \quad 18 \geqq n \geqq 11,$$
$$c' = 17{,}8\,n - 20, \qquad 100 \geqq n \geqq 20,$$
$$c' = 0{,}268\,n^2 + 3{,}54\,n + 214{,}9.$$

Viel schliessen lässt sich aus solchen Formeln nicht, nur die Gleichung für die Lösung von $MgSO_4$ giebt dem Genannten zu einer interessanten Bemerkung Anlass. Man kann sie angenähert schreiben

$$c' = 100 + 18\,(n - 5),$$

d. h. in den betreffenden Mischungen sind auf 1 Molekel Salz nicht n, sondern $n - 5$ Molekeln Wasser zu rechnen, oder, es gruppiren sich um 1 Molekel Salz 5 Molekeln Wasser. Die Formel gilt für stark concentrirte Lösungen. Für schwache Lösungen soll nach Pagliani sein

$$c' = 100 + 18\,(n - 7).$$

Also wäre die Zahl der um eine Salzmolekel sich lagernden Wassermolekeln von der Concentration abhängig, und zwar würde sie mit wachsender Concentration abnehmen. Letzteres kann durch die mit wachsender Verdünnung zunehmende Dissociirung der Salzmolekeln erklärt werden.

78. Lösungs-, Verdünnungs- und Umwandlungswärme.

In unmittelbarem Zusammenhange mit der specifischen Wärme der Mischungen und Lösungen steht deren Mischungs- und Lösungswärme, worunter man diejenige Wärme versteht, welche bei der Mischung oder Lösung von Stoffen entwickelt oder verbraucht wird.

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 40, S. 388 ff.

Es seien zwei Massen M_1, M_2 zunächst getrennt vorhanden. Bei ihrer Vereinigung zu einer einheitlichen Substanz soll die Temperatur ϑ auf $\vartheta + d\vartheta$ steigen.

Nach der Vereinigung entziehen wir der Lösung oder dem Gemisch, oder der chemischen Verbindung, in die sie übergegangen sind, so viel Wärme Q', dass wieder die Temperatur ϑ eintritt. Zweitens verfahren wir so, dass wir die beiden Substanzen durch Entziehung einer Wärmemenge Q erst auf die Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ bringen und dann vereinigen, wodurch die Temperatur auf ϑ steigt. Dann müssen wir haben

$$Q' + (M_1 + M_2) c\, d\vartheta = Q + (M_1 c_1 + M_2 c_2)\, d\vartheta,$$

woraus, indem $Q' - Q = dQ$ gesetzt wird, folgt

$$1) \qquad (M_1 + M_2) c - (M_1 c_1 + M_2 c_2) = -\frac{dQ}{d\vartheta}.$$

Es giebt nun, wie wir wissen, Fälle, in denen die links stehende Grösse 0 ist, alsdann muss es auch die rechts stehende sein, das heisst den getrennten Substanzen muss ebenso viel Wärme entzogen werden, wie den vereinten bei gleicher Temperaturänderung, oder es muss, wenn ein Unterschied vorhanden ist, dieser von der Temperatur unabhängig sein. In den meisten Fällen aber ist für Lösungen die links stehende Grösse negativ, somit $\frac{dQ}{d\vartheta}$ positiv, es wächst also jener Wärmeunterschied mit wachsender Temperatur. Darauf hat Kirchhoff hingewiesen in einer Untersuchung, auf die wir bald zu sprechen kommen.

Der obigen Formel können wir noch eine andere Deutung geben. Q und Q' beziehen sich ausser auf Temperaturerniedrigung auch auf andere Wirkungen. Diese anderen Wirkungen werden bei Q und bei Q' darin verschieden sein, dass Q' auch noch die Arbeit bei der Lösung selbst übernimmt; nennen wir den entsprechenden Theil von Q', bezogen auf Masseneinheit — λ, so haben wir hiernach

$$Q' - Q = -(M_1 + M_2)\lambda,$$

und es wird

$$2) \qquad -\frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta} = \frac{M_1 c_1 + M_2 c_2}{M_1 + M_2} - c.$$

Hiernach haben wir in allen Fällen, in denen die specifische Wärme der Lösung additiv aus den specifischen Wärmen ihrer Bestandtheile sich zusammensetzt,

$$3) \qquad \frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta} = 0,$$

also ist dann bei der Bildung von 1 g Lösung entweder gar keine Wärmeänderung vorhanden, oder wenn eine solche besteht, ist sie unter

allen Temperaturen gleich gross. Für Mischungen von Chloroform und Benzin war die rechts stehende Grösse in der That Null, für solche Mischungen haben wir also $\lambda = 0$ oder $\frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta} = 0$.

Mischungen aus Chloroform und Alkohol oder Wasser und Alkohol ergeben (S. 491) für die rechts stehende Grösse unter allen Concentrationsverhältnissen negative Werthe. Für sie ist

4) $$\frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta} > 0.$$

Nun ist λ positiv gerechnet, wenn bei dem Vorgange Wärme entsteht, negativ, wenn Wärme verschwindet. Im ersten Falle nimmt also die Wärmetönung mit wachsender Temperatur stetig zu, im zweiten Falle nimmt sie absolut stetig ab. Bei beiden genannten Mischungen trifft der erste Fall zu, indem Wärme entwickelt wird, ihre Mischungswärme wird also mit wachsender Temperatur stetig zunehmen. Durch Null geht sie freilich nicht.

In der Regel jedoch haben wir für die entscheidende Grösse positive Werthe und damit

5) $$\frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta} < 0,$$

und es fällt entwickelte Wärme mit wachsender Temperatur, während verschwundene absolut zunimmt.

Gehen wir im letzten Falle von verschwundener Wärme, also negativen Werthen des λ aus, so nimmt der absolute Werth mit steigendem ϑ ab, er kann auf Null sinken und zu positiven Werthen übergehen. Solch ein Fall scheint bei der wässerigen Lösung von $K_2CO_3 + \frac{2}{3}H_2O$ in 360 H_2O vorzuliegen; bei 17° C. ist $\lambda = -0{,}244$ Calorien, bei 32° C. jedoch $+0{,}244$; bei 25° C. wäre $\lambda = 0$, die Lösung ginge ohne Wärmeänderung vor sich. Aehnliches soll stattfinden

bei $KCl + 100\,H_2O$ bei + 130° C.,
„ $NaNO_3 + 100\,H_2O$ „ + 160° C.,
„ $KNO_2 + 200\,H_2O$ „ + 200° C.

Wir kommen auf die Frage der Abhängigkeit von der Temperatur später nochmals zu sprechen. Einstweilen gehen wir auf die Grösse λ selbst ein.

Wie schon bemerkt, ist der Mischungs- und Lösungsvorgang im Allgemeinen ein recht complicirter; rein physikalisch scheint er in den wenigsten Fällen zu sein, meist ist er verbunden mit Dissociationen, Hydratisirungen und chemischen Reactionen. Geschieht er rein physikalisch, so steht zu erwarten, dass Fälle, welche Contraction aufweisen, mit Wärmeentwickelung, solche, bei denen Dilatation auftritt,

mit Wärmeverbrauch verbunden sein werden. Kommen jedoch Dissociationen vor, so kann auch bei Contraction Wärme verbraucht werden. Finden andererseits chemische Veränderungen statt, so kann auch bei Dilatation Wärme entstehen. Da die beobachtete Wärmetönung das Ergebniss aller Einzelwärmen ist, so vermag man aus der Grösse und dem Sinn derselben allein noch nicht auf den Vorgang zu schliessen. Doch wäre man geneigt, mit Alexejew[1]) zu folgern, dass das Lösen an sich unter Wärmeverbrauch stattfindet, indem eben die Zertheilung eine Arbeit bedingt. Gehen dann die abgelösten Theilchen in das Lösungsmittel, so kann, wenn sich die Molekeln dadurch alle einander nähern, wie durch Compression, Wärme entstehen; überwiegt diese den Wärmeverbrauch, so erscheint die Wärmetönung als entstehende Wärme. Wie die Contraction wirken chemische Bindungen, wie das Lösen chemische Zersetzungen. Und so lässt sich nichts voraussagen. Nach Bussy und Buignet (S. 460) ist das Mischen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff mit einem Wärmeverbrauch verbunden. Sind n_1, n_2 die Zahlenäquivalente des Schwefelkohlenstoffs bezw. des Alkohols, so fanden sie bei gewöhlicher Temperatur als Temperaturerniedrigung $\Delta\vartheta$

n_1 . . .	1	1	1	1	$1^1/_4$	$1^1/_2$	2	3	4	5	6
n_2 . . .	3	2	$1^1/_2$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Delta\vartheta$ . . .	2,70	3,70	4,20	5,00	5,40	5,55	5,90	5,85	5,60	5,50	5,45 ° C.

Der Wärmeverbrauch nimmt mit wachsendem Schwefelkohlenstoffgehalt bis zu einem Maximum (wo auf 2 Molekeln CS_2 1 Molekel C_2H_6O kommt) zu und fällt dann wieder. Wie weit er fällt, und ob er zuletzt in eine Wärmeentwickelung übergeht, lässt sich nicht sagen. Hier ist eine doppelte Ursache für den Gang vorhanden, das Lösen als solches, und die mit dem Vertheilen der Flüssigkeiten in einander verbundene Dilatation (S. 461). Nach Alexejew[2]) soll Wärmeverbrauch auch stattfinden beim Mischen von Benzol mit Toluol. Bei 14° C. Mischungstemperatur trat das Maximum des Wärmeverbrauchs (gegen 200 Calorien) auf, wenn die Substanzen zu gleichen Theilen zusammengebracht wurden. Ebenso bei Anilin und Wasser, Phenol und Wasser. Ich weiss nicht, ob bei diesen Mischungen Contraction oder Dilatation stattfindet. Ist das erstere der Fall, so muss die Zertheilungswärme die Contractionswärme überwiegen. Positive Wärmetönung zeigen, wie bekannt, Lösungen von Alkohol in Wasser. Interessant ist das Verhalten der Mischungen von Chloroform und Alkohol: bei überwiegendem Chloroformgehalt tritt Temperaturerniedrigung, bei überwiegendem Alkoholgehalt Temperaturerhöhung ein. Bezeichnen wir erstere mit $-\Delta\vartheta$, letztere mit $+\Delta\vartheta$ und beziehen n_1 auf Chloroform, n_2 auf Alkohol, so ist nach Bussy und Buignet

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 28, S. 327 ff.
[2]) l. c., S. 322.

n_1	6	5	4	3	2	$1^1/_2$	1	1	1	1	1	1
n_2	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	6
$\Delta\vartheta$	— 2,5	— 2,6	— 2,4	— 2,2	— 6,9	± 0,0	+ 1,7	4,1	+ 4,6	+ 4,7	+ 4,5	+ 4,2

Also Lösungen von Alkohol in Chloroform sind mit Wärmeverbrauch, solche von Chloroform in Alkohol mit Wärmeentwickelung verbunden. In der Molekelnzahl ungefähr in der Mitte stehen die Lösungen, die ohne Temperaturänderung sich herstellen. Wie entscheidend hier gerade die Molekelnzahl ist, sieht man daran, dass diese Lösung 77,6 g Chloroform und 22,4 g Alkohol enthält, also keineswegs gleiche Mengen. Trotz des Zeichenwechsels der Temperaturänderung mischen sich Chloroform und Alkohol stets unter Contraction, wenn auch die Contraction grösser ist für Mischungen, die unter Wärmeentwickelung vor sich gehen. Hier muss der Einfluss der Contraction in chloroformreichen Mischungen durch den der Zertheilung überwogen werden.

Die Lösung von Salzen in Wasser ist bald mit Wärmeentwickelung, bald mit Wärmeverbrauch verbunden. Unter 270 Angaben in Winkelmann's Encyklopädie der Physik finde ich 166 als Wärmeverbrauch, 107 als Wärmeentwickelung gekennzeichnet, also ein Verhältniss von etwa 60 zu 40 Proc. Salze von Eisen und ihm nahestehenden Elementen gaben durchschnittlich positive Wärmetönung, doch bilden Nickel und Kobalt eine Ausnahme. Viel lässt sich aus den Zahlen kaum entnehmen. So kommt es darauf an, ob ein Salz als Hydrat oder als Anhydrid gelöst ist. $NiCl_2 + 6H_2O$ giebt $\lambda = -1{,}16$, $NiCl_2$ allein $\lambda = +19{,}17$, aber $CuCl_2 + 2H_2O$ giebt $\lambda = +4{,}21$ und $CuCl_2$ allein $\lambda = +11{,}08$. Im Allgemeinen scheinen die Hydrate die kleinere Wärmeentwickelung zu geben, die auch in einen Wärmeverbrauch übergehen kann. So haben wir

$MnSO_4$	$MnSO_4 + 1H_2O$	$MnSO_4 + 5H_2O$	$MnS_2C_6 + 6H_2O$
$\lambda = +13{,}8$	$+7{,}8$	$0{,}0$	$-1{,}9$

Das ist auch ganz verständlich, da die Anhydride in der Lösung sich hydratisiren werden, wodurch Wärme frei wird, und Hydrate sich entwässern können, was Wärmeverbrauch bedingt. Für letzteres spricht das Beispiel des Salzes Na_2CO_3, wo die λ für die Hydrate mit $0H_2O$, $1H_2O$, $2H_2O$, $10H_2O$ sind $+5{,}64$; $+2{,}25$; $+0{,}02$; $-16{,}16$. Bei anderen Salzen jedoch trifft das nicht zu, $Na_2S_2O_6 + 2H_2O$ hat fast genau dasselbe λ wie $Na_2S_2O_6 + 5H_2O$. Doch geben nicht etwa die wasserfreien Salze immer Wärmeentwickelung[1]), z. B. nicht NaCl, NaBr, $Na_2S_2O_6$ und eine Menge andere. Hier überwiegt die bei der Hydratisirung entstehende Wärme den Wärmeverbrauch des Lösungsvorganges und der Dissociation nicht, selbst nicht unter Zuhülfenahme der Contractionswärme, da Salzlösungen meist Contraction aufweisen

[1]) Dagegen Bindel in Wiedem. Ann., Bd. 40, S. 392.

(Dilatation zeigen NH_4Cl, NH_4Br, NH_4NO_3). Die Angaben gelten für etwa 18° C. und starke Verdünnung (200 und mehr Molekeln Wasser auf eine Molekel Salz).

Mit wachsendem Gehalt an Salz nimmt die Lösungswärme bei Nichthydraten im Allgemeinen ab. So hat man nach Bindel[1]) für wässerige Lösungen von

$MgSO_4$	n:	50	20	18	16	15	13	12	11
	λ:	+5287	+5106	+5041	+4987	+4942	+4773	+4724	+4617

$KClO_3$	n:	100	60	50	40	30	20
	λ:	−6820	−6457	−6417	−6283	−6166	−6008

Die Regel gilt also für Wärmeentwickelung wie für Wärmeverbrauch. Winkelmann's Untersuchungen bestätigen das im Allgemeinen[2]). Zugleich zeigen sie, dass die Abhängigkeit von der Concentration mit wachsender Temperatur stark abnehmen muss. So ist

$$\text{für } NaCl \begin{cases} \text{bei } 0^0\text{: } \lambda = -32{,}1 + 1{,}83\,y - 0{,}0687\,y^2 \\ \text{„ } 50^0\text{: } \lambda = -6{,}41 + 0{,}07\,y. \end{cases}$$

y bedeutet Gewichtsprocente Salz. Aehnlich

$$\text{für } NaNO_3 \begin{cases} \text{bei } 0^0\text{: } \lambda = -58{,}1 + 0{,}52\,y - 0{,}0026\,y^2 \\ \text{„ } 50^0\text{: } \lambda = -45{,}1 + 0{,}12\,y. \end{cases}$$

Wenn die Lösung eines Nichthydrats, welche bei ihrem Entstehen Wärme entwickelt hat, verdünnt wird, so wird Wärme entstehen können; war ihre Herstellung mit Wärmeverbrauch verbunden, so wird bei der Verdünnung Wärme verschwinden können. Man nennt diese Wärme Verdünnungswärme. Die obigen Beispiele für die Lösungen von $MgSO_4$ und $KClO_3$ thun die Verhältnisse für diese Wärmen hinlänglich dar. Verdünnt man die Lösungen von $MgSO_4$ immer auf 50 Molekeln Wasser für eine Molekel Salz und die von $KClO_3$ immer auf 100, so sind die Verdünnungswärmen Δ die Differenzen der angegebenen Lösungswärmen und sie betragen

für $MgSO_4$	n:	20	18	16	15	13	12	11
	Δ:	+181	+246	+300	+345	+514	+563	+670

für $KClO_3$	n:	60	50	40	30	20
	Δ:	−363	−403	−537	−654	−812

Die Zahlen wachsen absolut sehr stark mit zunehmender Concentration der zu verdünnenden Lösung, und das trifft in vielen Fällen zu.

Die letzten Regeln gelten anscheinend nicht für Lösungen von Hydraten, bei diesen nimmt die Wärmetönung absolut zu mit wachsendem Salzgehalt und ist die Verdünnungswärme deshalb von entgegengesetztem Zeichen wie die Lösungswärme. So ist

---

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 40, S. 393.

[2]) Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 643.

für $NH_4Al(SO_4)_2 + 12H_2O$	n:	200	100	80	60
	λ:	−7994	−8126	−8202	−8277
	Δ:	—	+132	+208	+283
für $NH_4Al(SO_4)_2 + 12H_2O$	n:	40	20	10	
	λ:	−8472	−9083	−10627	
	Δ:	+478	+1089	+2633	

Noch möchte ich die Ergebnisse erwähnen, zu denen Herr von Stackelberg gelangt ist[1]). Bezeichnet man mit λ_ν die Lösungswärme für eine Molekel der gelösten Substanz in einer sehr grossen Menge von Lösung, welche schon ν Molekeln dieser Substanz auf 100 Molekeln H_2O gelöst enthält, so findet er, dass λ_ν mit wachsendem ν im Allgemeinen abnimmt und durch eine lineare oder quadratische Function nach ν dargestellt werden kann. So ist beispielsweise für wässerige Lösungen

von Kaliumchlorat: . . . $-\lambda_\nu = 10500 - 1625\,\nu$,
„ Kaliumbromat: . . . $-\lambda_\nu = 10200 - 1400\,\nu$,
„ Kaliumjodat: . . . . $-\lambda_\nu = 7000 - 1900\,\nu$,
„ Baryumnitrat: . . . $-\lambda_\nu = 10634 - 8108\,t\nu + 6080\nu^2$,
„ Chlorammonium: . . . $-\lambda_\nu = 3930 - 33\,\nu - 0{,}6\,\nu^2$
u. s. f.

Die Formeln gelten nur für stark verdünnte Lösungen. Für $\nu = 0$ führen sie zu den Constanten als Beträgen der Lösungswärme einer Molekel in sehr viel reinem Wasser. Indessen sollen diese Formeln auch nach unten nicht weiter als für $\nu = 0{,}1$ angewendet werden dürfen, während sie nach oben durch den Werth $\nu = 0{,}5$ begrenzt sind. Ihr Bereich liegt also zwischen 1000 und 200 Molekeln H_2O auf 1 Molekel gelöster Substanz. Dürfte man die Formeln extrapoliren, so würde sich für einige Lösungen ein Zeichenwechsel von λ_ν ergeben, so für Kaliumjodat bei $\nu = 3{,}5$, Kaliumchlorat bei $\nu = 6{,}0$ u. s. f. Die Formeln für Baryumnitrat und andere Stoffe zeigen einen Grenzwerth, ein Minimum, von λ_ν an, Baryumnitrat bei $\nu = 0{,}67$, also gar nicht so weit ausserhalb des unmittelbaren Geltungsbereichs der Formel. Beobachtet ist er nicht. Für Chlornatrium nimmt λ_ν bis Null ab und geht ins Positive über, die Zahlen sind

ν:	0	0,5	3	6	8
λ_ν:	−1990	−1704	−879	0	+205

Bis zu so starken Concentrationen ist λ_ν bei keiner der anderen Lösungen ermittelt, es ist möglich, dass auch bei ihnen λ_ν durch Null geht, da es ja, wie die Formeln zeigen, so stark abnimmt. Nur bei Lösungen von Baryumnitrat könnte λ_ν gleichen Zeichens bleiben.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 26, S. 533 ff.

Zwischen der Lösungswärme einer Substanz und ihrer Löslichkeit besteht eine Beziehung, die Herr Braun abgeleitet hat[1]). Eine Lösung und ihr Salz mögen sich neben einander befinden, p, ϑ, v' seien Temperatur, Druck und Volumen, U' bedeute die innere Energie des ganzen Systems von Salz und Lösung. Wir führen eine Wärmemenge dQ zu, wodurch p, ϑ, v', U' sich ändern, dann ist

$$J dQ = \left(p \frac{\partial v'}{\partial p} + \frac{\partial U'}{\partial p}\right) dp + \left(p \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U'}{\partial \vartheta}\right) d\vartheta.$$

Nach Zuführung der Wärme und Aenderung von p, ϑ, v', U' wird Salz in die Lösung eintreten. Dieses soll so geschehen, dass, wenn die gleiche Wärme entzogen wird, p, ϑ, v', U' auf ihre früheren Werthe zurückgehen und die gleiche Salzmenge sich wieder ausscheidet, also der Vorgang soll umkehrbar sein. Alsdann ist $\frac{dQ}{\vartheta}$ ein vollständiges Differential, und wir haben

$$6) \qquad \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left[\frac{1}{\vartheta}\left(p \frac{\partial v'}{\partial p} + \frac{\partial U'}{\partial p}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{\vartheta}\left(p \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U'}{\partial \vartheta}\right)\right],$$

woraus folgt

$$7) \qquad p \frac{\partial v'}{\partial p} + \frac{\partial U'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} = 0.$$

Nun haben wir unter Benutzung früherer Bezeichnungen, indem die Indices 1, 2 auf das Salz, bezw. die Lösung bezogen werden

$$\frac{\partial v'}{\partial p} = M_1 \frac{\partial v_1}{\partial p} + M_2 \frac{\partial v_2}{\partial p} + (v_1 - v_2) \frac{\partial M_1}{\partial p},$$

$$\frac{\partial v'}{\partial \vartheta} = M_1 \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} + M_2 \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} + (v_1 - v_2) \frac{\partial M_1}{\partial \vartheta}.$$

Herr Braun setzt unmittelbar an

$$\frac{\partial v'}{\partial p} = M_1 \frac{\partial v_1}{\partial p} + M_2 \frac{\partial v_2}{\partial p} + \nu \varepsilon M_2 v_1,$$

$$\frac{\partial v'}{\partial \vartheta} = M_1 \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} + M_2 \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} + \nu \eta M_2 v_1,$$

also sollte sein

$$8) \qquad \nu \varepsilon = \frac{v_1 - v_2}{v_1} \frac{1}{M_2} \frac{\partial M_1}{\partial p}, \qquad \nu \eta = \frac{v_1 - v_2}{v_1} \frac{1}{M_2} \frac{\partial M_1}{\partial \vartheta},$$

woselbst

$$9) \qquad \nu = \frac{v_1 - v_2}{v_1}$$

ist.

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 30, S. 250 ff., Bd. 36, S. 591.

Weiter haben wir

$$\frac{\partial U'}{\partial p} = M_1 \frac{\partial U_1}{\partial p} + M_2 \frac{\partial U_2}{\partial p} + (U_1 - U_2) \frac{\partial M_1}{\partial p},$$

also

$$\frac{\partial U'}{\partial p} = M_1 \frac{\partial U_1}{\partial p} + M_2 \frac{\partial U_2}{\partial p} + M_2 (U_1 - U_2) \varepsilon.$$

Vergleichen wir den Lösungsprocess mit dem Schmelzprocess, so haben wir nach Analogie der Gleichung 4) auf S. 228 dieses Bandes zu setzen

$$10) \qquad U_1 - U_2 = - J\lambda$$

und es ist λ die innere Lösungswärme, entsprechend der inneren Schmelzwärme.

Hiernach geht Gleichung 7) über in

$$11) \quad M_1 \left(p \frac{\partial v_1}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U_1}{\partial p} \right) + M_2 \left(p \frac{\partial v_2}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U_2}{\partial p} \right) + \nu (p\varepsilon + \vartheta\eta) M_2 v_1 - J\lambda M_2 \varepsilon = 0.$$

Da die Factoren von M_1, M_2 in der ersten Zeile einzeln Null sind, so bleibt

$$12) \qquad \varepsilon (J\lambda - \nu p v_1) = \vartheta \nu \eta v_1.$$

Zu Folge des Werthes von ν ist noch

$$13) \qquad J\lambda - \nu p v_1 = J\lambda - p(v_1 - v_2),$$

somit die ganze latente Lösungswärme. Nennen wir sie L, so wird ν auch

$$14) \qquad \varepsilon L = \eta \vartheta \nu v_1.$$

Das ist die Hauptgleichung, zu der Herr Braun gelangt, sie gilt für alle beliebigen Lösungs- und Mischungsvorgänge. Nun aber ihre physikalische Bedeutung. Es ist

$$15) \qquad \varepsilon = \frac{1}{M_2} \frac{\partial M_1}{\partial p}, \qquad \eta = \frac{1}{M_2} \frac{\partial M_1}{\partial \vartheta}.$$

Demnach definirt er ε als die Menge Salz, welche sich in 1 g gesättigter Lösung unter dem Druck p und der Temperatur ϑ weiter löst, wenn bei gleich bleibender Temperatur der Druck um eine Einheit zunimmt. Und entsprechend η. Die Grösse ν wird etwas anders definirt, als hier geschehen, nämlich durch

$$16) \qquad \nu = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \frac{M_2 - M'}{M_2} \frac{\partial v_2}{\partial x},$$

woselbst x den procentischen Salzgehalt und M' den wirklichen Salzgehalt, $M_2 - M'$ also die Menge Flüssigkeit der Lösung messen soll.

Will man nämlich der Veränderung der einzelnen Grössen in Folge der Aenderung der Concentration noch besonders Rechnung tragen und demnach die bisher angegebenen Differentialquotienten auf die Aenderung allein von Druck und Temperatur beschränken, so hat man zu beachten, dass Concentrationsänderungen nur auf die Lösung Bezug haben, also nur die Grössen v_2, U_2 beeinflussen können. Es wird dann zunächst beispielsweise

$$17) \qquad \frac{\partial v'}{\partial p} = \left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right) + \frac{\partial v'}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial p},$$

woselbst $\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)$ sich nur auf die Abhängigkeit des Volumens von p überhaupt bezieht. x soll den Procentgehalt der Lösung an Salz bedeuten. Ist die Masse Salz in der Lösung M', so soll also sein

$$18) \qquad x = \frac{M'}{M_2}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{\partial x}{\partial p} = \frac{1}{M_2}\left(\frac{\partial M'}{\partial p}\right) - \frac{M'}{M_2^2}\left(\frac{\partial M_2}{\partial p}\right) = \frac{M_2\left(\frac{\partial M'}{\partial p}\right) + M'\left(\frac{\partial M'}{\partial p}\right)}{M_2^2},$$

und weil

$$\left(\frac{\partial M'}{\partial p}\right) = -\left(\frac{\partial M_1}{\partial p}\right)$$

sein muss

$$19) \qquad \frac{\partial x}{\partial p} = \frac{M_2 - M'}{M_2}\frac{1}{M_2}\left(\frac{\partial M_1}{\partial p}\right).$$

Ferner haben wir

$$20) \qquad \frac{\partial v'}{\partial x} = M_2\frac{\partial v_2}{\partial x},$$

also:

$$21) \qquad \frac{\partial v'}{\partial p} = M_1\left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right) + M_2\left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right) + M_2 v_1\left(\frac{v_1 - v_2}{v_1} + \frac{M_2 - M'}{M_2 v_1}\frac{\partial v_2}{\partial x}\right)\frac{1}{M_2}\left(\frac{\partial M_1}{\partial p}\right),$$

wodurch Braun's Werth für v verificirt ist[1]).

Analog erhält man zur Definition von λ

$$22) \qquad -J\lambda = U_1 - U_2 + \frac{M_2 - M'}{M_2}\frac{\partial U_2}{\partial x}.$$

---

[1]) Bis auf das Zeichen von $\frac{v_1 - v_2}{v_1}$, welches bei Braun negativ ist, was ich nach den späteren Rechnungen für einen Druckfehler halten muss.

Die Braun'sche Gleichung 12) verknüpft, wie bemerkt, die Lösungswärme mit der Löslichkeit, erstere ist bestimmt durch λ, letztere durch die Grössen ε, η, je nachdem es sich um Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck oder mit der Temperatur handelt. Zu beachten ist aber, dass sie sich auf gesättigte Lösungen bezieht, weil sie ohne Zuhülfenahme irgend anderer Vorgänge Gleichgewicht zwischen Salz und Lösungsmittel voraussetzt. Es ist nach ihr

$$23) \qquad \frac{\varepsilon}{\eta} = \frac{1}{L}\,\vartheta\,(v_L - v_S),$$

falls in den ε, η dem Einfluss der Concentration Rechnung getragen ist, und

$$24) \qquad \frac{(\varepsilon)}{(\eta)} = \frac{1}{L}\vartheta\left(v_L - v_S + \frac{M_L - M_{SL}}{M_L v_S}\frac{\partial v_L}{\partial x}\right),$$

falls die ε, η sich nur auf Aenderung des Druckes und der Temperatur beziehen. Die Indices S (Salz), L (Lösung), SL (Salz in Lösung) sind an Stelle der Indices 1, 2 und den Accent gewählt, um die Formel klarer zu stellen. Folgende Berechnung nach Braun für Kochsalz diene als Beispiel. L in Calorien fand der Genannte für gesättigte Kochsalzlösung gleich $-2{,}0$, v_1 nimmt er, weil das specifische Gewicht des Kochsalzes 2,15 beträgt, gleich 0,4615. Für $\eta = \frac{1}{M_S}\frac{\partial M_S}{\partial \vartheta}$ ergiebt sich ihm aus Versuchen von Poggiale über die Löslichkeit des Salzes bei verschiedenen Temperaturen 0,000 222, ν soll nach Gerlach's Angaben für eine 25 proc. Kochsalzlösung sein $-0{,}177$. Daraus findet sich', wenn im Uebrigen L, η, v_S als von p unabhängig angesehen werden, bei $\vartheta = 273^0$

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= +\ 0{,}000\,061 \text{ für } p = \quad 0 \text{ Atm.}\\
&= +\ 0{,}000\,062 \text{ „ } p = 100 \text{ „}\\
&= +\ 0{,}000\,061 \text{ „ } p = 500 \text{ „}\\
&= +\ 0{,}000\,033 \text{ „ } p = 1000 \text{ „}\\
&= \quad 0 \text{ „ } p = 1530 \text{ „}
\end{aligned}$$

Bei Drucksteigerung würde gesättigte Kochsalzlösung noch weiteres Salz aufnehmen. Auch für Lösungen von Alaun und schwefelsaurem Natronhydrat berechnet Braun Löslichkeitszunahme mit steigendem Druck. Dagegen findet er für Salmiak Löslichkeitsabnahme. Diese Voraussagungen seiner Theorie hat Herr Braun durch unmittelbare Versuche bestätigt gefunden. Krystalle von Kochsalz, Alaun, schwefelsaurem Natron, in gesättigte Lösung von ihnen gebracht und gewissen Drucken ausgesetzt, verloren an Masse, hatten sich also weiter gelöst. Dagegen zeigte sich, dass aus gesättigter Salmiaklösung bei Drucksteigerung Krystalle ausfielen.

Wie bemerkt, gelten die Gleichungen nicht bloss für Lösungen

fester Körper, sondern überhaupt für Lösungen, welche einen Sättigungspunkt haben (also sich unterhalb der kritischen Lösungstemperatur befinden). Haben sie keinen Sättigungspunkt, so besteht kein Gleichgewicht, bis alle Substanz sich ganz in einander gelöst hat, und die Theorie wird wesenlos. Bei Lösungen fester Substanzen wird $v_1 - v_2$ im Allgemeinen negativ sein, das Zeichen von $\frac{(\varepsilon)}{(\eta)}$ hängt also ab von dem von L. Da η in der Regel ebenfalls positiv ist, wird die Löslichkeit einer Substanz mit wachsendem Druck zunehmen oder abnehmen, je nachdem das Lösen unter den betreffenden Verhältnissen mit Erwärmung oder mit Abkühlung verbunden ist. Das Umgekehrte findet statt, wenn die sich lösende Substanz ein geringeres specifisches Gewicht hat, wie die gesättigte Lösung von ihr.

Auf die Beziehungen der Lösungswärme zu anderen Eigenschaften der Mischungen und Lösungen kommen wir bald und in den anderen Abschnitten zu sprechen. Hier setzen wir zunächst Kirchhoff's Theorie der Lösungs-, eigentlich Verdünnungswärme aus einander. Es war diese Theorie, wenn sie auch später, als die Wissenschaft so eigenartige neue Bahnen einschlug, in ihrer Bedeutung etwas hat eingeschränkt werden müssen, gleichwohl die Grundlage des ganzen Wissensgebietes über Lösungen und Mischungen. Ich stelle sie daher zunächst so dar, wie der Urheber selbst sie in seinen Vorlesungen gegeben hat.

In einem Cylinder möge sich die Masse M'', Schwefelsäure, darüber und von dieser durch eine für Schwefelsäure undurchdringliche Membran getrennt, die Masse M', Wasser, befinden. Das Wasser sei abgeschlossen durch einen reibungslos gehenden Kolben und letzterer so belastet, dass er der Spannung des Wasserdampfes, die p' heissen soll, gerade das Gleichgewicht hält. Die Temperatur sei ϑ und bleibe stets auf dieser Höhe, der ganze Vorgang sei also isothermisch.

Wir ziehen den Kolben allmählich so hoch, dass alles Wasser verdampft; wird die Dampfmenge zu irgend einer Zeit durch x gemessen, so wächst also x von 0 bis M'. Die Aenderung der inneren Energie ist nach 24_2) und 28) auf S. 429 des ersten Bandes:

$$25) \qquad \Delta U^1 = \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1' - v_2')\, M',$$

wo v_1' das specifische Volumen des Dampfes, v_2' dasjenige des Wassers, beides bei dem Druck p' und der Temperatur ϑ ist.

Die Dampfspannung des Wassers über der Schwefelsäure ist erfahrungsmässig geringer als die über reinem Wasser. Wir ziehen den Kolben noch höher, bis der Wasserdampf diese Spannung π über der Schwefelsäure angenommen hat. Die Energieänderung ist jetzt

$\Delta U^3 = \int_{p'}^{\pi} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta dp$. Bezeichnet σ' das specifische Volumen des Dampfes zu irgend einer Zeit unter dem Druck p und der Temperatur ϑ, so haben wir zufolge 47) auf S. 84 und 59) auf S. 86 von Bd. I.:

$$26) \qquad \Delta U^3 = -M' \int_{p'}^{\pi} \left(p \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma'}{\partial \vartheta}\right) dp.$$

Jetzt beseitigen wir die Scheidewand zwischen Wasserdampf und Schwefelsäure und drücken den Stempel abwärts. Dadurch wird der Wasserdampf in die Schwefelsäure gepresst. Indem sich auf diese Weise die Schwefelsäure verdünnt, wird der Druck des Wasserdampfes über ihr erfahrungsmässig grösser, π bleibt also nicht erhalten und man hat in der Energieänderung, die nunmehr wird

$$27_1) \qquad \Delta U^3 = -\int dx \left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi\right) \frac{\partial v}{\partial x} M',$$

die Abhängigkeit des π von x zu berücksichtigen. Nimmt man aber M' klein, so dass die Verdünnung der Schwefelsäure gering ausfällt, so darf man diese Abhängigkeit ausser Acht lassen und bekommt

$$27_2) \qquad \Delta U^3 = -\left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi\right) [(v_1) - (v_2)] M'.$$

(v_1) bedeutet das specifische Volumen des Wasserdampfes bei dem Druck π und der Temperatur ϑ, (v_2) soll wohl das Volumen der zuletzt entstehenden Schwefelsäuremischung sein, worüber sich Kirchhoff nicht auslässt.

Die gesammte Aenderung der Energie ist

$$28) \quad \Delta U = \left[\left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1' - v_2') - \left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi\right)[(v_1) - (v_2)] - \int_{p'}^{\pi} \left(p \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma'}{\partial \vartheta}\right) dp\right] M'.$$

Wir ersetzen jetzt M' der obigen Angabe entsprechend durch dM' und bezeichnen die im Vorgang von aussen behufs Erhaltung der Temperatur zugeführte Wärme mit dQ, so haben wir $J dQ = \Delta U$ und $M' = dM'$, somit

$$29) \quad \frac{J dQ}{dM'} = \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1' - v_2') - \left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi\right)[(v_1) - (v_2)] - \int_{p'}^{\pi} \left(p \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma'}{\partial \vartheta}\right) dp.$$

Das ist die allgemeine Kirchhoff'sche Gleichung für den Wärmevorgang und sie verbindet das Resultat mit Dampfspannungen. Um sie anwenden zu können, werden, wie üblich, die v_2 gegen die v_1 vernachlässigt. Setzt man $v_1' = \sigma'$, $(v_1) = (\sigma)$, so wird dann

$$30)\quad \frac{J\,dQ}{dM'} = \left(\vartheta\frac{\partial p'}{\partial\vartheta} - p'\right)\sigma' - \left(\vartheta\frac{\partial\pi}{\partial\vartheta} - \pi\right)(\sigma) - \int_p^{\pi}\left(p\,\frac{\partial\sigma'}{\partial p} + \vartheta\frac{\partial\sigma'}{\partial\vartheta}\right)dp.$$

Weiter wird angenommen, dass der Wasserdampf während des ganzen Vorganges sich wie ein ideales Gas verhält, dann ist

$$p\sigma' = R\vartheta,$$

somit

$$p\,\frac{\partial\sigma'}{\partial p} + \vartheta\,\frac{\partial\sigma'}{\partial\vartheta} = -\sigma' + \sigma' = 0,$$

$$p'\sigma' = \pi(\sigma),\quad \frac{\partial p'}{\partial\vartheta}\,\vartheta'\sigma = R\vartheta^2\,\frac{1}{p'}\,\frac{\partial p'}{\partial\vartheta},\quad \frac{\partial\pi}{\partial\vartheta}\,\vartheta(\sigma) = R\vartheta^2\,\frac{1}{\pi}\,\frac{\partial\pi}{\partial\vartheta},$$

also

$$31)\qquad \frac{J\,dQ}{dM'} = -R\vartheta^2\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(log\,\frac{\pi}{p'}\right).$$

dQ ist das Negative der beim Verdünnungsprocess entwickelten Wärme; nennen wir letztere A', so wird hiernach

$$32)\qquad \frac{J\,dA'}{dM'} = R\vartheta^2\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(log\,\frac{\pi}{p'}\right).$$

Kirchhoff bemerkt, dass die Entwickelung auch auf die Lösung von Salzen übertragen werden kann, vermuthlich, indem man sich die Salze verflüchtigt denkt und ihre Dämpfe in das Lösungsmittel presst, oder, indem man sie aufs Feinste zertheilt und die Dämpfe des Lösungsmittels in sie presst. Die Richtigkeit der Ableitung und ihre Erweiterungsfähigkeit sind viel angezweifelt worden. Die grössten Bedenken muss die Berechnung der Energie ΔU^3 erregen, weil nicht zu ersehen ist, inwiefern in ihr die Auflösung des Wassers in der Schwefelsäure berücksichtigt ist, sie betrifft lediglich Condensation des Wassers unter dem Drucke π und würde auch bestehen bleiben, wenn statt der auflösenden Substanz Schwefelsäure, unterhalb des Wassers sich die nicht auflösende Substanz Oel befände, nur dass dann v_2' nicht mehr das specifische Volumen der Lösung, sondern das des Wassers selbst bedeuten würde. Es fehlt in der Energie ΔU^3 etwas, was der Vertheilung der Wassermenge auf die ganze Schwefelsäure Rechnung trüge. Das Volumen des Wassers nach der Auflösung in der Schwefelsäure hängt gar nicht ab von seiner Menge, ist also gar nicht $M'v_2'$, sondern gleich dem Volumen der Schwefelsäurelösung überhaupt. Kennt man dieses Volumen v_L', so würde es sich also mindestens zu-

erst um eine Compression des Dampfes vom Volumen $M'v_1'$, nicht zum Volumen $M'v_2'$, sondern zu dem v_L', welches auch $M''v''$ gleich gesetzt werden kann, falls M'' die Masse der Lösung, v'' das specifische Volumen derselben ist. Also hätte man zuerst für ein kleines M'

$$33) \qquad \Delta U^3 = -\left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi\right)\left[(v_1) - v'' \frac{M''}{M'}\right] M'$$

und hier ist zwar abermals v'' gegen (v_1) klein; aber, weil M' auch klein sein soll, kann $v'' \frac{M''}{M'} = v'' \frac{M''}{dM}$ gross, selbst gegen (v_1), sein. Eine zweite Bedingung für die Gültigkeit der Kirchhoff'schen Gleichung wäre also, dass auch die Masse der Schwefelsäure klein ist, d. h. dass es sich um Lösungen schwachen bis mittleren Procentgehaltes handelt, ohne dass dieses die Bedingung erschöpft. Auch so jedoch scheint mir die Berechnung von ΔU^3 noch nicht hinzureichen, es fehlt noch die Wirkung auf die Schwefelsäure. Der bei der Lösung eintretenden Contraction ist nur für das Wasser Rechnung getragen, indem als Endvolumen desselben $M''v''$ gewählt ist, woselbst v'' als Mittelwerth zwischen dem specifischen Volumen der Schwefelsäurelösung vor der Aufnahme des Wasserdampfes und nach derselben angesehen werden kann. Aber die Schwefelsäure contrahirt sich ebenfalls und auch das bedingt eine Energieänderung und ist mit Wärmeentwickelung verbunden.

Man wäre versucht, den Kirchhoff'schen Process in anderer Weise zu Ende zu führen. Es giebt nämlich Mischungen, die bei gewissen Concentrationen einen noch geringeren Dampfdruck haben, als selbst der mit dem kleinsten Dampfdruck begabte Bestandtheil. Für solche Mischungen — wir werden Beispiele im nächsten Abschnitte kennen lernen — besteht mitunter ein Minimum des Dampfdruckes, und es wird experimentell und theoretisch bewiesen, dass bei diesem Minimum das Dampfgemisch dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Flüssigkeit (Seite 530). Von einer solchen Mischung denken wir uns die beiden Bestandtheile durch das undurchlässige Diaphragma getrennt, ein Bestandtheil (2) befinde sich unterhalb, der andere (1) oberhalb. Wir verfahren mit dem oberen Bestandtheil, wie früher mit dem Wasser in den beiden ersten Schritten. Im zweiten Schritt aber dehnen wir den Dampf bis zu einem Drucke aus, welcher jenem Minimaldruck der Mischung entspricht, die herzustellen ist. Dieser Minimaldruck sei $\bar{p}$, so haben wir

$$34) \qquad \Delta U^2 = -M' \int_{p'}^{\bar{p}} \left(p \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma'}{\partial \vartheta}\right) dp.$$

Wenn wir jetzt das Diaphragma entfernen, so wird der Bestandtheil (1) vollständig verdunsten, aber da der Druck seinem eigenen

Dampfdruck nicht entspricht, wird der Dampf sich wie ungesättigt entwickeln. Darf man die Rechnung so führen, als ob der Dampf zuerst sich seinem Eigendruck p'' entsprechend entwickelt hat und dann sich bis zum Druck $\bar{p}$ gedehnt hat, so würde die Energieänderung sein:

$$35) \qquad \Delta U^3 = \left(\vartheta \frac{\partial p''}{\partial \vartheta} - p''\right)(v_1'' - v_2'')\, M'' - M'' \int_{p''}^{\bar{p}} \left(p \frac{\partial \sigma''}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma''}{\partial \vartheta}\right) dp.$$

Jetzt können wir das Dampfgemisch condensiren, da es sich nunmehr zu einer einheitlichen Flüssigkeit niederschlägt, der gewünschten Mischung. Wir haben dann als vierte Energie, wenn die Grössen für die Mischung überstrichen werden:

$$36) \qquad \Delta U^4 = -\left(\vartheta \frac{\partial \bar{p}}{\partial \vartheta} - \bar{p}\right)(\bar{v}_1 - \bar{v}_2)(M' + M'') = -\left(\vartheta \frac{\partial \bar{p}}{\partial \vartheta} - \bar{p}\right)(\bar{v}_1 - v_2)\bar{M}.$$

Hier kann man M' und M'' endlich nehmen, wenn auch bei Flüssigkeiten, die sich nicht in allen Verhältnissen mischen, nicht beliebig gross. Die ganze Energieänderung wird:

$$37) \quad \Delta U = \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1' - v_2')M' + \left(\vartheta \frac{\partial p''}{\partial \vartheta} - p''\right)(v_1'' - v_2'')M'' - \left(\vartheta \frac{\partial \bar{p}}{\partial \vartheta} - \bar{p}\right)(\bar{v}_1 - \bar{v}_2)M - M' \int_{p'}^{\bar{p}} \left(p \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma'}{\partial \vartheta}\right) dp - M'' \int_{p'}^{\bar{p}} \left(p \frac{\partial \sigma''}{\partial \vartheta} + \vartheta \frac{\partial \sigma''}{\partial \vartheta}\right) dp.$$

Zuletzt steht die Lösung allerdings unter dem Druck $\bar{p}$, statt unter dem p'. Wir können den Druck bis p' anwachsen lassen, die Flüssigkeit wird etwas comprimirt, die Energieänderung aber nicht in Rücksicht gezogen. Wieder fallen bei Annahme des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes die beiden Integrale fort, und indem die v_2', v_2'', $\bar{v}_2$ fortgelassen werden, erhält man:

$$38) \qquad \Delta U = \bar{R}\vartheta^2 \left(\frac{M'}{m'} \frac{\partial \log p'}{\partial \vartheta} + \frac{M''}{m''} \frac{\partial \log p''}{\partial \vartheta} - \frac{\bar{M}}{\bar{m}} \frac{\partial \log \bar{p}}{\partial \vartheta}\right) - \bar{R}\vartheta \left(\frac{M'}{m'} + \frac{M''}{m''} - \frac{\bar{M}}{\bar{m}}\right).$$

m', m'', $\bar{m}$ sind die Molekulargewichte der Bestandtheile und der Mischung im Dampfzustande. Das mit $\bar{R}\vartheta$ multiplicirte Glied wird man also fortlassen dürfen, falls nicht etwa beim Diffundiren der Dämpfe in einander Dissociationen entstehen. Also wäre

$$39) \qquad JQ = \bar{R}\vartheta^2 \left(\frac{M'}{m'} \frac{\partial \log p'}{\partial \vartheta} + \frac{M''}{m''} \frac{\partial \log p''}{\partial \vartheta} - \frac{\bar{M}}{\bar{m}} \frac{\partial \log \bar{p}}{\partial \vartheta} \right)$$

oder, indem die Molekelzahlen N', N'', $\bar{N}$ eingeführt werden, wo $\bar{N} = N' + N''$ ist, und indem

$$\frac{N'}{\bar{N}} = x, \quad \frac{N''}{\bar{N}} = 1 - x$$

gesetzt wird:

$$40) \quad \frac{JQ}{N' + N''} = R\vartheta^2 \left(x \frac{\partial \log p'}{\partial \vartheta} + (1-x) \frac{\partial \log p''}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \log \bar{p}}{\partial \vartheta} \right)$$

$$= \bar{R}\vartheta^2 \left[x \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \left(\frac{p'}{p''} \right) - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \left(\frac{\bar{p}}{p''} \right) \right].$$

Damit p' und p'' nicht mit den Partialdrucken der Bestandtheile im Dampfgemische verwechselt werden — was sie selbstverständlich nicht sind, will ich sie mit P_1, P_2 bezeichnen; P_1, P_2 bedeuten also die Dampfdrucke bei der betreffenden Temperatur jedes der Bestandtheile für sich. Ausserdem schreibe ich p für $\bar{p}$, dann ist

$$41) \qquad \frac{JQ}{N' + N''} = \bar{R}\vartheta^2 \left(x \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \frac{P_1}{P_2} - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \frac{p}{P_2} \right).$$

Dieses scheint mir für den betreffenden Fall die richtigere Formel zu sein, ob und wie weit man sie ausdehnen darf, habe ich nicht ermitteln können.

Einen anderen Weg, auf den ich bald zu sprechen komme, der aber eben keine endliche Gleichung ergiebt, hat Herr Duhem eingeschlagen. Zuvor weise ich nach, dass die Kirchhoff'sche Gleichung als Näherungsformel auch aus den im Abschnitt 69 entwickelten Gleichgewichtsbedingungen abgeleitet werden kann. In Betracht kommt die Formel, welche die Wärmetönung enthält, also die unter 54) auf S. 311 oder vielmehr, da es sich um Vorgänge handelt, bei denen die Substanzen ihre Beschaffenheit nicht ändern sollen, die einfachere 55). Die Ableitung rührt von Herrn Planck her, sie gilt nur für Lösungen nicht flüssiger Stoffe und ferner auch nur für gesättigte Lösungen, d. h. für solche, aus welchen vom gelösten Stoffe so viel ausfällt, wenn man das Lösungsmittel etwas verdampft, dass die Concentration erhalten bleibt. Es seien also bei einander als feste Phase ein Theil des gelösten Stoffes, als flüssige eine gesättigte Lösung dieses Stoffes, als dampfförmige der Dampf des Lösungsmittels. Die Masse

des festen Stoffes sei M''', die Masse des Dampfes M'', die der Lösung M', bestehend aus M_1' Lösungsmittel und M_2' gelöstem Stoff. Nennt man (λ) die Wärme, welche dem System zugeführt werden muss, damit eine Masseneinheit des Lösungsmittels verdampft, während zugleich so viel vom gelösten Stoff ausfällt, dass die Concentration erhalten bleibt, so ist in der citirten Gleichung 55) zu setzen:

42) $$\delta \bar{Q} = (\lambda)\, \delta M_1',$$

wenn die Menge $\delta M_1'$ Lösungsmittel verdampft. Sind ferner v''', v'', v' die specifischen Volumina des festen Stoffes, des Dampfes, der Lösung, so hat man

43) $$\delta \bar{v} = \delta (M''' v''') + \delta (M'' v'') + \delta (M' v').$$

Die specifischen Volumina selbst sehen wir als unveränderlich an. Dann bleibt

$$\delta \bar{v} = v''' \delta M''' + v'' \delta M'' + v' \delta M'.$$

Aber es ist

44) $$\delta M'' = - \delta M_1', \qquad \delta M''' = - \delta M_2',$$

es bleibt also

45_1) $$- \delta \bar{v} = (v''' - v') \delta M_2' + (v'' - v') \delta M_1'.$$

Die Concentration C' definiren wir durch

$$C' = \frac{M_2'}{M_1'},$$

woraus folgt, da C' constant bleiben soll:

$$\delta M_2' = C' \delta M_1'$$

und

45_2) $$- \delta \bar{v} = [(v''' - v') C' + (v'' - v')] \delta M_1',$$

also nach der angegebenen Gleichung:

46) $$- J(\lambda) = \vartheta \frac{d\pi}{d\vartheta} [(v'' - v') + C' (v''' - v')],$$

wo π den Dampfdruck des Lösungsmittels über der Lösung bedeutet, wie in der Kirchhoff'schen Auseinandersetzung.

Die bei dem Vorgange geleistete Arbeit ist, wenn von den Volumenänderungen des festen Stoffes und der Lösung abgesehen wird:

$$\delta W = - \pi (v'' - v') \delta M'' = \pi (v'' - v') \delta M_1'.$$

Die Energieänderung beträgt also:

47) $$\delta U'' = J(\lambda) \delta M_1' - \pi (v'' - v') \delta M_1'.$$

Wir bringen nun die verdampfte Wassermenge und das ausgeschiedene Salz in die Lösung zurück, und zwar in folgender Weise. Wir entnehmen aus einem Dampfraume gleicher Temperatur, der aber

nur an das Lösungsmittel grenzt, nicht an die Lösung, und der in Folge dessen erfahrungsmässig eine andere Spannung hat als π, sie sei p', die gleiche Menge Dampf, wie solche früher aus der Lösung verdampft ist. Diese condensiren wir zu reinem Wasser. Die Energieänderung ist nach 25)

$$48) \qquad \delta U' = \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1'' - v_2'')\,\delta M_1'.$$

Das Wasser steht unterm Drucke p', wir comprimiren es bis zum Druck π, was keine merkliche Energieänderung hervorbringt. Nun lösen wir in diesem Wasser die betreffende Menge festen Stoffes auf und nennen die dabei frei werdende Wärme, bezogen auf die Masseneinheit Lösungsmittel, A, so ist die ganze Aenderung der Energie:

$$49) \qquad \delta U'' = -\left[JA + \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1'' - v_2'')\right]\delta M_1'.$$

Da sonst sich nichts geändert hat und alles in den ersten Zustand zurückgelangt ist, wenn wir noch die im zweiten Vorgange erhaltene Lösung zu der Lösung nach der Verdampfung thun, so erhalten wir:

$$50) \qquad JA + \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} + p'\right)(v_1'' - v_2'') = -J(\lambda) + \pi(v'' - v')$$

und unter Annahme der Gültigkeit der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung für den Dampf:

$$51) \qquad JA = -J(\lambda) - \vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta}(v_1'' - v_2'')$$

$$= \vartheta \frac{d\pi}{d\vartheta}[(v'' - v') + C'(v''' - v')] - \vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta}(v_1'' - v_2'').$$

Wir lassen wieder v_2'', v''', v' gegen v'' fort, benutzen wie früher das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz und erhalten:

$$52) \qquad JA = \frac{\bar{R}}{m}\vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} log \frac{\pi}{p'}.$$

m bedeutet das Molekulargewicht des Lösungsmittels. Für Wasser als solches ergiebt sich:

$$53) \qquad A = 0{,}11\,\vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} log \frac{\pi}{p'}.$$

Die vorletzte Gleichung ist die Kirchhoff'sche Formel. Die Grösse A ist eine Vereinigungswärme (daher Verdünnungswärme), die (λ) ist eine Art Trennungswärme; erstere enthält die bei der Condensation entwickelte Wärme nicht, wie ihre Einführung zeigt, letztere dagegen ist mit der Wärme bei der Verdampfung flüssigen Stoffes vereinigt. Demgemäss haben wir auch absolut

54) $$(\lambda) - A = r,$$

wo r die Verdampfungswärme unter dem Druck p' bedeutet. Diese Gleichung hätte man auch sofort ansetzen können, ohne den Umweg über den zweiten Vorgang zu machen. Dass auch der obige Beweis fast allen Bedenken unterliegt, denen der Kirchhoff'sche ausgesetzt ist, braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Kirchhoff selbst hat seine Formel einer Prüfung unterzogen, und zwar an dem von ihm bei der Ableitung benutzten Beispiel [1]). Er wandte dazu Regnault's Beobachtungen über den Dampfdruck des reinen Wassers und den verschiedener Mischungen von Schwefelsäure mit Wasser, dazu Thomsen's Angabe über die Lösungswärme von Schwefelsäure in Wasser an. Letztere Angabe lautet [2])

55) $$Q = \frac{x}{x + 1{,}7446}\, 177{,}1,$$

wenn als Wärmeeinheit diejenige betrachtet wird, welche ausreicht, eine Wassermenge, die an Masse so gross ist wie ein Aequivalent H_2SO_4, um 1^0 C. zu erwärmen und als Molekulargewicht des Sauerstoffs 8 genommen wird, so dass jene Masse 49 g betrüge. x sind die Gewichtstheile Wasser, welche die Lösung enthält. Hiernach wird für gewöhnliche Calorien

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = \frac{18}{98}\frac{\partial Q}{\partial x},$$

so dass die Kirchhoff'sche Formel, umgerechnet auf solche Wärmeeinheiten mit den bekannten Werthen von J und R, ergiebt:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} log \frac{\pi}{p'} = 21{,}28 \frac{1}{\vartheta^2}\frac{\partial Q}{\partial x}.$$

und nach Integration

$$log \frac{\pi}{p'} = Const. - \frac{21{,}28}{\vartheta}\frac{\partial Q}{\partial x},$$

indem nachgewiesen wird, dass Q sich nur sehr wenig mit der Temperatur ändert. Kirchhoff nimmt nun an, dass Schwefelsäure so wenig verdampft, dass der Dampfdruck über einer Schwefelsäuremischung dem des Wasserdrucks über dieser Mischung gleich gesetzt werden kann. Er berechnet dann die bezeichnete Constante für jede von Regnault untersuchte Mischung aus der Angabe der Spannung für die höchste zur Beobachtung gelangte Temperatur und benutzt seine Formel zur Ableitung der Spannungen bei den anderen Temperaturen. Diese Berechnung wird für neun Lösungen $H_2SO_4 + xH_2O$ aus-

[1]) Pogg. Ann., Bd. 104, S. 612 ff.
[2]) Pogg. Ann., Bd. 90, S. 278.

geführt, in denen x beträgt 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 17. Die übrig bleibenden Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung sind meist positiv und vielfach im Verhältniss zu den in Betracht kommenden Zahlen nicht unbedeutend. Manchmal ist die Uebereinstimmung eine ausgezeichnete, so für die Lösung $H_2SO_4 + 4H_2O$; am grössten sind die Abweichungen bei der Lösung $H_2SO_4 + 3H_2O$, wo sie mehr als 17 Proc. erreichen. Doch ist eine Abhängigkeit von der Concentration nicht mit Sicherheit anzugeben. Wegen der Art, wie Kirchhoff seine Formel zu verbessern gesucht hat, verweise ich auf die Originalabhandlung in Poggendorff's Annalen, ebenso wegen der sich daran anschliessenden Controverse mit Wüllner.

Wir erweitern die Untersuchung auf den Fall von Mischungen und von nicht gesättigten Lösungen. Indem wir mit $M'\Phi'$ das thermodynamische Potential der flüssigen, mit $M''\Phi''$ das der dampfförmigen oder festen Phase bezeichnen und beachten, dass die Grössen μ_{ki} entsprechen den Mengen der Bestandtheile M_1', M_2'; M_1'', M_2'' in den beiden Phasen, wird, wenn Φ_1', Φ_2'; Φ_1'', Φ_2'' die Potentiale der Masseneinheiten der entsprechenden Bestandtheile sind, nach Gleichung 54) auf S. 311:

$$56)\quad J\frac{\delta\bar{Q}}{\vartheta\,\delta\bar{v}} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta\bar{v}\,d\vartheta}\left[\delta\left(\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}\right)dM_1' + \delta\left(\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}\right)dM_2' + \delta\left(\frac{\partial\Phi''}{\partial M_1''}\right)dM_1'' + \delta\left(\frac{\partial\Phi''}{\partial M_2''}\right)dM_2''\right].$$

Nun haben wir

$$\Phi' = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2'$$

und es sind die Φ_1', Φ_2' Functionen ausser von p, ϑ noch von der Concentration $C' = \frac{M_2'}{M_1'}$. Also wird

$$\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} = \Phi_1' + M_1'\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial M_1'} + M_2'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial M_1'}$$

$$= \Phi_1' - C'\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'} - C'C'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}.$$

Nach einem Satz, der später (S. 537) bewiesen werden wird, ist

$$57)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial C'} + C'\dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial C'} = 0, \\ \dfrac{\partial\Phi_1''}{\partial C''} + C''\dfrac{\partial\Phi_2''}{\partial C''} = 0. \end{cases}$$

Also folgt:

$$58)\quad \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} = \Phi_1',$$

und ähnlich die anderen Differentialquotienten. Hiernach wird der Klammerausdruck

$$\delta(\Phi_1' dM_1' + \Phi_2' dM_2' + \Phi_1'' dM_1'' + \Phi_2'' dM_2'').$$

Weiter ist aber

$$59)\quad \begin{cases} \delta\Phi_1' = \dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial M_2'}\delta M_2' = \dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\dfrac{\partial C'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\dfrac{\partial C'}{\partial M_2'}\delta M_2' \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{M_1'}\left(-C'\dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\delta M_1' + \dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\delta M_2'\right), \\ \delta\Phi_2' = \dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial M_2'}\delta M_2' = \dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\dfrac{\partial C'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\dfrac{\partial C'}{\partial M_2'}\partial M_2' \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{M_1'}\left(-C'\dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\delta M_1' + \dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\delta M_2'\right), \end{cases}$$

so dass wir bekommen, indem $\delta M_1' = dM_1'$, $\delta M_2' = dM_2'$ gesetzt wird,

$$60_1)\quad M_1'\delta(\Phi_1' dM_1' + \Phi_2' dM_2')$$
$$= \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}(dM_2' - C' dM_1')dM_1' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}(dM_2' - C' dM_1')dM_2'$$
$$= \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}[(dM_2' - C' dM_1')dM_2' - C'(dM_2' - C' dM_1')dM_1']$$
$$= \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}(dM_2' - C' dM_1')^2,$$

ebenso ist

$$60_2)\quad M_2'\delta(\Phi_1'' dM_1'' + \Phi_1'' dM_2'') = \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}(dM_2'' - C'' dM_1'')^2.$$

Zusammen haben wir so

$$61)\quad \frac{Jd\overline{Q}}{\vartheta_1 d\bar{v}} = \frac{dp}{dt} + \frac{1}{d\vartheta d\bar{v}}\left[\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}(dM_2' - C' dM_1')^2 + \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}(dM_2'' - C'' dM_1'')^2\right].$$

Uebrigens ist

$$62_1)\quad \delta(\Phi_1'\delta M_1' + \Phi_2'\delta M_2' + \Phi_1'' dM_1'' + \Phi_2'' dM_2'') = \delta^2\Phi.$$

Wir haben somit auch

$$62_2)\quad \delta^2\Phi = \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}(\delta M_2' - C'\delta M_1')^2 + \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}(\delta M_2'' - C''\delta M_1')^2.$$

Wenn $\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}$, $\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}$ positiv sind, wird hiernach stets $\delta^2\Phi > 0$ sein. Das ist die Stabilitätsbedingung, die erfüllt sein muss.

Da wir haben

$$63_1) \quad \begin{cases} dC' = \dfrac{dM_2'}{M_1'} - \dfrac{M_2'}{M_1'^2} dM_1' = \dfrac{1}{M_1'} (dM_2' - C' dM_1'), \\ dC'' = \dfrac{dM_2''}{M_1''} - \dfrac{M_2''}{M_1''^2} dM_1'' = \dfrac{1}{M_1''} (dM_2'' - C'' dM_1''), \end{cases}$$

so folgt auch

$$63_2) \quad \frac{J d\bar{Q}}{\vartheta d\bar{v}} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta d\bar{v}} \left[\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} (M_1' dC')^2 + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} (M_1'' dC'')^2 \right].$$

Es gehe nur ein Bestandtheil in die zweite Phase über, etwa M_1', so wird

$$\delta M_1'' = - \delta M_1', \qquad \delta M_2'' = \delta M_2' = 0,$$

somit

$$dC' = - \frac{M_2'}{M_1'^2} dM_1', \quad dC'' = + \frac{M_2''}{M_1''^2} dM_1'$$

und die Gleichung giebt

$$64_1) \quad \frac{J d\bar{Q}_1}{\vartheta d\bar{v}_1} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta d\bar{v}_1} \left[\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} (C' dM_1')^2 + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} (C'' dM_1)^2 \right]$$

$$= \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta d\bar{v}} \left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} C'^2 + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} C''^2 \right) (dM_1')^2$$

oder auch

$$64_2) \quad J \frac{d\bar{Q}_1}{\vartheta d\bar{v}_1} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta d\bar{v}_1} \left(M_2'' \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} dC'' - M_2' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} dC' \right) dM_1'.$$

Die letztere Form kommt auf die hinaus, die Planck gegeben hat. Verdampft der zweite Bestandtheil, so hat man analog

$$\delta M_1' = \delta M_1'' = 0, \quad \delta M_2'' = - \delta M_2';$$

$$dC' = \frac{1}{M_1'} dM_2', \quad dC'' = - \frac{1}{M_1''} dM_2'$$

und

$$65_1) \quad J \frac{d\bar{Q}_2}{\vartheta d\bar{v}_2} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta d\bar{v}_2} \left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} \right) (dM_2')^2$$

oder

$$65_2) \quad J \frac{d\bar{Q}_2}{\vartheta d\bar{v}_2} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta d\bar{v}_2} \left(M_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} \frac{dC'}{C'} - M_2'' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C''} \frac{dC''}{C''} \right) dM_2'.$$

Auch hier entspricht die zweite Form der von Planck gegebenen. Wir setzen noch

$$66) \qquad \frac{d\overline{Q_1}}{d M_1'} = r_1, \quad \frac{d\overline{Q_2}}{d M_2'} = r_2, \quad \frac{d\bar{v}_1}{d M_1'} = s_1, \quad \frac{d\bar{v}_2}{d M_2'} = s_2,$$

so wird in Planck's Form:

$$67_1) \qquad \begin{cases} J r_1 \frac{d\vartheta}{\vartheta} = s_1 dp + M_2'' \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} dC'' - M_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} dC', \\ J r_2 \frac{d\vartheta}{\vartheta} = s_2 dp + M_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} \frac{dC'}{C'} - M_2'' \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} \frac{dC''}{C''}. \end{cases}$$

Endlich machen wir noch

$$68) \qquad M_2' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} = \psi', \qquad M_2'' \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} = \psi'''$$

und erhalten

$$67_2) \qquad \begin{cases} J r_1 \frac{d\vartheta}{\vartheta} = s_1 dp + \psi'' dC'' - \psi' dC' = 0, \\ J r_2 \frac{d\vartheta}{\vartheta} = s_2 dp + \psi' \frac{dC'}{C'} - \psi'' \frac{dC''}{C''} = 0. \end{cases}$$

Wenn beide Theile zugleich in die zweite Phase übergehen, bleibt es bei der Form 61_1) oder 61_2); die Erfahrung muss dann das Verhältniss von dC' zu dC'' feststellen.

Für isothermische Vorgänge haben wir

$$69_1) \qquad s_1 dp = -\psi'' dC'' + \psi' dC'$$

im ersten Fall,

$$69_2) \qquad s_2 dp = -\psi' \frac{dC'}{C'} + \psi'' \frac{dC''}{C''}$$

im zweiten Fall, und allgemein, wenn beide Bestandtheile in die zweite Phase übergehen

$$69_3) \qquad s dp = -\left[\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} (M_1' dC')^2 + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} (M_2'' dC'')^2\right].$$

Ist auch $dp = 0$, also der Dampf- oder Schmelz- oder Umwandlungsdruck ein Maximum oder Minimum, so wäre der Klammerausdruck Null. Aber die beiden Differentialquotienten sind positiv, somit muss sein

$$dC' = 0, \qquad dC'' = 0,$$

d. h. die Phasen ändern ihre Concentration nicht; darauf kommen wir im nächsten Abschnitte eingehend zu sprechen (S. 530).

Die Gleichungen 67_2) gelten für die Umwandlung von Lösungen nicht flüchtiger Stoffe (z. B. von Salzlösungen) aus einer Phase in eine

andere, die 61_1) oder 61_2) für die von Mischungen zweier flüchtiger Stoffe. Sie bestehen aber, wie bemerkt, für solche Umwandlungen, bei denen chemische Veränderungen nicht vorfallen, z. B. keine Hydratisirungen, sonst lehren sie Verdampfungs-, Schmelz-, Lösungs- und Verdünnungswärme von binären Mischungen und Lösungen kennen, für isothermische Vorgänge auch den Gang der Umwandlung.

Herr Duhem[1]) glaubt die gleiche Berechnung auch auf Fälle, wo Hydratisirungen eintreten, erweitern zu können.

Wir gehen von den Formeln unter 107) auf Seite 103 des ersten Bandes aus. Demnach ist die Aenderung $\delta M U$ der inneren Energie $M U$ eines Systems gleich

$$70) \qquad \delta(MU) = \delta\left[M\Phi - M\vartheta\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right)_p - Mp\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_\vartheta\right].$$

Fügen wir die äussere Arbeit $Mpdv$ hinzu und beachten die Beziehung 109) an gleicher Stelle und dass $\delta(MU) + Mpdv = J\delta Q = J\vartheta\delta S$ ist, so folgt für die von einem System während eines unendlich kleinen Vorganges entwickelte Wärme

$$71) \qquad J\delta Q' = \delta\left[M\vartheta\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right)_p - M\Phi\right].$$

Sei nun eine Lösung vorhanden und mit ihr in Berührung eine Menge M_2''' des festen Stoffes, den sie gelöst enthält, es ist dann

$$72) \qquad M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_2'''(\Phi_2'''),$$

woselbst (Φ_2''') das Potential dieses festen Stoffes auf Masseneinheit bezogen ist. M_1' soll die Menge des Wassers, M_2' die des hydratisirbaren Stoffes in der Lösung sein. Es möge sich eine Menge $\delta M_2'''$ des Salzes lösen können. Da sich die Concentration C' mit ändert, haben wir als Bedingung, dass es nicht geschieht

$$73) \qquad \Phi_1'\delta M_1' + \Phi_2'\delta M_2' - (\Phi_2''')\delta M_2''' + M_1'\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\delta C' + M_2'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\delta C' = 0.$$

Die beiden letzten Glieder fallen auch hier fort wegen der Gleichungen 57) auf Seite 516. Es bleiben nur die drei ersten bestehen. Löst sich aber eine Menge $\delta M_2'''$ des Salzes auf, so entzieht es dem Wasser die Menge $-k\frac{m_1}{m_2}\delta M_2'''$, um sich zu hydratisiren und das hydratisirte Salz der Lösung nimmt zu um $\delta M_2''' + k\frac{m_1}{m_2}\delta M_2'''$, also haben wir

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 2, S. 571 ff.

74) $$\delta M_2' = \left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\delta M_2''', \quad \delta M_1' = -k\frac{m_1}{m_2}\delta M_2'''$$

und die Gleichgewichtsgleichung, welche besagt, wann die Lösung unter den gegebenen Verhältnissen gesättigt ist, geht über in

75) $$\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\Phi_2' - k\frac{m_1}{m_2}\Phi_1' - (\Phi_1''') = 0.$$

Diese Gleichung ist an sich von grossem Interesse.

Hätten wir eine Lösung und ausserdem reines Wasser und hätte man umgekehrt zu der Lösung die Menge $\delta M_1'$ vom Wasser hinzugefügt, so wäre, falls höhere Hydratisirung des Salzes in der Lösung ausgeschlossen ist, nichts weiter erfolgt, als eine Verdünnung der Lösung. Ist das Potential des Wassers (Φ_1'''), so gäbe die Gleichgewichtsbedingung, da M_2' nicht verändert wird, sondern nur M_1',

76) $$\Phi_1' - (\Phi_1''') = 0.$$

In diesem Falle ist nun die Grösse $J\delta Q'$, weil $\delta\Phi = [\Phi_1' - (\Phi_1''')]\,\delta M_1'$ war,

77) $$J\delta Q'' = \left\{\vartheta\frac{\partial\Phi_1'}{\partial\vartheta} - \Phi_1' - \left[\vartheta\frac{\partial(\Phi_1''')}{\partial\vartheta} - (\Phi_1''')\right]\right\} dM_1'.$$

Offenbar ist $\Phi_1' = (\Phi_1''')$, wenn die Concentration Null ist. Herr Duhem setzt anscheinend für die nächste Concentration dC' nach dem Taylor'schen Satz

78) $$\begin{cases} \Phi_1' - (\Phi_1''') = \dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\,dC', \\ \dfrac{\partial[\Phi_1' - (\Phi_1''')]}{\partial\vartheta} = \dfrac{\partial^2\Phi_1'}{\partial\vartheta\,\partial C'}\,dC' \end{cases}$$

und bekommt so, von der Concentration 0 begonnen,

79_1) $$J\int_0^{C'}\frac{dQ''}{dM_1'}\,dC' = \int_0^{C'}\left(\vartheta\frac{\partial^2\Phi_1'}{\partial\vartheta\,\partial C'} - \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\right)dC',$$

und indem wie bisher die Verdünnungswärme für die hinzugefügte Masseneinheit Wasser mit A bezeichnet wird:

79_2) $$J\int_0^{C'}A\,dC' = \int_0^{C'}\left(\vartheta\frac{\partial^2\Phi_1'}{\partial\vartheta\,\partial C'} - \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\right)dC'.$$

Genau so wird verfahren, wenn das Salz aufgelöst wird. Man hat zuerst wegen des Werthes von $\delta\Phi$

$$80)\quad J\frac{\delta Q'}{\delta M_2'''} = \vartheta\left[\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\frac{\partial \Phi_2'}{\partial \vartheta} - k\frac{m_1}{m_2}\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial (\Phi_2''')}{\partial \vartheta}\right] - \left[\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\Phi_2' - k\frac{m_1}{m_2} - (\Phi_2''')\right].$$

Nehmen wir erst den Fall, dass das Salz sich nicht hydratisirt, also $k = 0$ ist, so wird

$$81)\quad J\frac{\delta Q'}{\delta M_2'''} = \vartheta\left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial (\Phi_2''')}{\partial \vartheta}\right) - [\Phi_2' - (\Phi_2''')].$$

Wenn die Lösung gesättigt ist, soll die Concentration $\overline{C}$ sein, alsdann ist sie aber mit dem Salz in Gleichgewicht, und wir haben für diesen Fall $\overline{\Phi}_2' = (\overline{\Phi}_2''')$, wenn wir alsdann Φ, C überstreichen. Somit wird in unmittelbarer Nähe des Sättigungspunktes

$$82_1)\quad J\frac{\delta Q'}{\delta M_2'''} = \vartheta\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left[(\overline{\Phi}_2''') - \overline{\Phi}_2'\right] + \vartheta\frac{\partial}{\partial \vartheta}(\overline{\Phi}_2' - \Phi_2') - (\overline{\Phi}_2' - \Phi_2').$$

Das erste Glied rechts setzen wir gleich $\frac{J\delta \overline{Q}'}{\partial M_2'''}$ und erhalten

$$82_2)\quad J\frac{\delta Q'}{\delta M_2'''} - J\frac{\delta \overline{Q}'}{\delta M_2'''} = \vartheta\frac{\partial}{\partial \vartheta}(\overline{\Phi}_2' - \Phi_2') - (\overline{\Phi}_2' - \Phi_2').$$

Wir gehen jetzt in der Concentration um einen Schritt zurück, so wird

$$83)\quad \overline{\Phi}_2' - \Phi_2' = -\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\,d\,C'$$

und indem wir von $\overline{C}$ bis C' zurückintegriren, erhalten wir wie früher

$$84)\quad J\int_{\overline{C}}^{\overline{C}}(\lambda - \bar{\lambda})\,d\,C' = \int_{\overline{C}}^{\overline{C}}\left(\vartheta\frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial C'\partial \vartheta} - \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\right)d\,C' = -\frac{1}{C'}\int_{\overline{C}}^{\overline{C}}\left(\vartheta\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial \vartheta\,\partial C'} - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}\right)d\,C',$$

$\bar{\lambda}$ ist die Lösungswärme in gesättigtem Zustande der Lösung.

Wenn nun das Salz sich hydratisirt, so haben wir im Gleichgewichtszustande, also im gesättigten, indem die betreffenden Buchstaben überstrichen werden,

$$85)\quad (\overline{\Phi}_2''') = \left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\overline{\Phi}_2' - k\frac{m_1}{m_2}\overline{\Phi}_1'.$$

Die ganze vorige Schlussweise bleibt also bestehen, nur tritt in der

Endgleichung an Stelle von Φ_2' ein $\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\Phi_2' - k\frac{m_1}{m_2}\Phi_1'$, so dass wir erhalten

$$86_1) \quad J\int_{\sigma'}^{\overline{\sigma}}(\lambda - \bar{\lambda})\,d\,C' = \int_{\sigma'}^{\overline{\sigma}}\left\{\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left[\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\frac{\partial\,\Phi_2'}{\partial\,C'} - k\frac{m_1}{m_2}\,\frac{\partial\,\Phi_1'}{\partial\,C'}\right]\right.$$
$$\left. - \left[\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\frac{\partial\,\Phi_2'}{\partial\,C'} - k\frac{m_1}{m_2}\,\frac{\partial\,\Phi_1'}{\partial\,C'}\right]\right\} d\,C',$$

oder wegen der Gleichungen 57) auf Seite 516

$$86_2) \quad J\int_{\sigma'}^{\overline{\sigma}}(\lambda - \bar{\lambda})\,dC' = -\frac{1}{C'}\left(1 + k\frac{m_1}{m_2} + k\frac{m_1}{m_2}\,C'\right)\int_{\sigma'}^{\overline{\sigma}}\left(\vartheta\,\frac{\partial^2\Phi_1'}{\partial C'\,\partial\vartheta} - \frac{\partial\,\Phi_1'}{\partial\,C'}\right)$$

Die Formel hat also genau dieselbe Gestalt, wie die für ein sich nicht hydratisirendes Salz, abgesehen von dem Factor. Wir führen jetzt statt der wirklichen Concentration eine andere ein, die Herr Duhem als scheinbare Concentration bezeichnet. Indem sich nämlich das Salz hydratisirt, ist in der Menge M_2' ausser reinem Salz auch Wasser enthalten; die Menge reinen Salzes in der Lösung beträgt also

$$87) \qquad (M_2') = M_2' - \frac{k\,m_1}{m_2 + k\,m_1}\,M_2'.$$

Dementsprechend ist die Gesammtmenge des Wassers, freies Wasser und Hydratwasser,

$$88) \qquad (M_1') = M_1' + \frac{k\,m_1}{m_2 + k\,m_1}\,M_1'.$$

Die scheinbare Concentration, die γ' heissen soll, wird also sein

$$89) \quad \gamma' = C'\,\frac{1 - \frac{k\,m_1}{m_2 + k\,m_1}}{1 + \frac{k\,m_1}{m_2 + k\,m_1}\,C'} = C'\,\frac{1}{1 + k\frac{m_1}{m_2} + k\frac{m_1}{m_2}\,C'}.$$

Diese scheinbare Concentration führt Herr Duhem an Stelle der wahren ein und dann wird

$$90) \qquad \int_{\sigma'}^{\overline{\sigma}} J\,(\lambda - \bar{\lambda})\,dC' = -\frac{1}{\gamma'}\int_{\gamma'}^{\overline{\gamma}}\left(\vartheta\,\frac{\partial^2\Phi_1'}{\partial\gamma'\,\partial\vartheta} - \frac{\partial\,\Phi_1'}{\partial\,\gamma'}\right)d\,\gamma',$$

genau übereinstimmend mit der Form für sich nicht hydratisirender Salze, wenn nur an Stelle der wahren Concentration die scheinbare genommen wird. Kann man auch der Beweisführung selbst zustimmen, so wird man doch den Formeln nur einen beschränkten Werth bei-

legen, der Gleichung für die Verdünnungswärme nur für verdünnte Lösungen, der für die Lösungswärme nur für concentrirte Lösungen; letztere würde gar nicht in Frage kommen können bei Mischungen von Flüssigkeiten, die sich in allen Verhältnissen mischen, da dann die Ableitung versagt, weil ein Gleichgewicht nicht vorhanden ist, ehe die Vermischung vollständig erfolgt ist. Und das gilt selbstverständlich für alle Verhältnisse, ob Hydratisirung stattfindet oder nicht. Dagegen bestehen die Gleichungen 71) und 77) stets zu Recht.

Die Lösung betreffe einen nicht flüchtigen Stoff, über ihr befinde sich der Dampf des Lösungsmittels, dem das thermodynamische Potential, auf Masseneinheit bezogen, Φ_1'' zugehöre. Dann besteht Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampf, wenn

91) $$\Phi_1' = (\Phi_1'')$$

ist. Somit haben wir, wenn π die Dampfspannung über der Lösung bedeutet

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} = \frac{\partial (\Phi_1'')}{\partial \pi} \frac{\partial \pi}{\partial C'}.$$

Andererseits ist aber, falls $\bar{v}_1''$ das specifische Volumen des Dampfes über der Lösung giebt und gegen dieses Volumen das entsprechende der Lösung nicht in Betracht kommt,

92) $$\frac{\partial (\Phi_1'')}{\partial \pi} = \bar{v}_1'',$$

somit

93) $$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} = \bar{v}_1'' \frac{\partial \pi}{\partial C'}.$$

Diesen Werth setzt Herr Duhem noch in die Gleichungen ein und erhält so

94) $$\int_{C'}^{\overline{C}} J(\lambda - \bar{\lambda}) dC' = -\frac{1}{\gamma'} \int_{\gamma'}^{\overline{\gamma}} \left[\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\bar{v}_1'' \frac{\partial \pi}{\partial C'} \right) - \bar{v}_1'' \frac{\partial \pi}{\partial C'} \right] d C',$$

welche Formel sich leichter handhaben lässt.

Von Herrn Nernst[1]) liegt eine andere Betrachtungsweise für Lösungen nicht flüchtiger Stoffe vor. Wir denken uns zwei Mischungen 1 und 2 von Schwefelsäure und Wasser $H_2SO_4 + x_1 H_2O$ und $H_2SO_4 + x_2 H_2O$, über beiden soll sich Wasserdampf befinden. Die Temperatur sei gleich (und nicht hoch, damit nicht Schwefelsäure in nennenswerther Menge verdampft), die Drucke p_1, p_2 werden verschieden sein. Bringen wir eine Grammmolekel Wasserdampf aus dem ersten Dampfraum in den zweiten, so wird sie sich dort condensiren und in die Mischung gehen. Zugleich wird sich im ersten Dampf-

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 53, S. 91 ff.

raume eine Molekel Wasser aus der Mischung entwickeln, um die entzogene Molekel Dampf zu ersetzen. Die Arbeit des Transports beträgt

95) $$W' = \overline{R}\vartheta \log \frac{p_2}{p_1}$$

und die Wärmetönung beider Mischungen, wenn von Concentrationsänderungen abgesehen wird,

96) $$\Delta\lambda = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x=x_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x=x_1},$$

woselbst Q die Lösungswärme für 1 Grammmolekel H_2SO_4 in x Grammmolekeln H_2O bedeutet.

Die Gleichung gilt für die Aenderung der Gesammtenergie beim Vermischen der beiden Mischungen und es müssen die Grössen W' und $\Delta\lambda$ einander entsprechen. Wenn ferner diese Aenderung der Gesammtenergie gleich der der freien Energie ist, so muss sie auch von der Temperatur, bei der die Vermischung geschieht, unabhängig sein. Nernst prüft beide Folgerungen an der Schwefelsäure, für Q nimmt er, wie Kirchhoff, die Thomsen'sche Formel, zur Bestimmung von $\frac{p_2}{p_1}$ bedient er sich einerseits der Beobachtungen von Regnault bei 18° für Mischungen verschiedener Concentration, andererseits entsprechender Beobachtungen von Tammann bei 100°. Folgende Zusammenstellung enthält die betreffenden Zahlenermittelungen.

Temperatur 18°				Temperatur 100°			
x	$R\vartheta \log \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{\partial Q}{\partial x}$	$\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x_1}$	x	$R\vartheta \log \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{\partial Q}{\partial x}$	$\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x_1}$
1		4101		6,94		421	
2	971	2227	1874	7,94	80,0	339	82
3	554	1395	832	9,26	74,9	269	76
4	291	955	439	11,11	67,6	193	70
5	250	695	261	13,89	64,1	130,5	62,5
7	222	415	280	18,52	51,7	78,0	55,5
9	144	275	140	27,78	55,7	36,0	41,2
11	71	196	79	55,56	38,0	9,8	25,0
17	94	91	105	111,10	13,7	2,5	7,3
∞	104	0	91	∞	11,0	0,0	2,5

Die Zahlen je der zweiten und vierten Spalte sollten einander gleich sein, das ist bei 18° für die vier ersten Mischungen absolut nicht der Fall, wird jedoch durch Ungenauigkeit in den Spannungsermittelungen Regnault's erklärt, die auch Helmholtz vermuthet hat. Bei den anderen Verdünnungen, wenigstens bis $x = 17$, ist bei $t = 18°$, wie

bei $t = 100^0$ leidliche Uebereinstimmung zwischen den beiden Berechnungsweisen vorhanden. Für noch stärkere Verdünnungen finden sich unter $t = 100^0$ wieder erhebliche Differenzen. Also gilt die Theorie nur in einem beschränkten Intervall, in diesem Intervall aber besteht in der That die Gleichheit zwischen W' und $\Delta\lambda$ unabhängig von der Temperatur, was übrigens schon von Kirchhoff nachgewiesen ist (S. 515), und die Aenderung der Gesammtenergie entspricht derjenigen der freien Energie. Letzteres erhellt aus der Gleichung unter 95) auf Seite 101) des ersten Bandes, wonach

97) $$U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta},$$

also

$$\Delta U = \Delta F - \Delta\left(\vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)$$

ist. $\Delta\lambda$ ist gleich der Aenderung ΔU von U beim Vermischen zweier der Mischungen; zeigt es sich von ϑ unabhängig, so muss das Glied $\vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}$ fehlen, d. h. $\Delta U = \Delta F$ sein. Allgemein ist das aber nicht der Fall, wofür das von Nernst angeführte Beispiel, dass Mischungen beim Verdünnen Wärme absorbiren, also ihre Gesammtenergie vermehren, während doch die freie Energie, weil das Verdünnen einem natürlichen Vorgange entspricht, abnehmen muss, schlagend ist. Doch soll die Verdünnungswärme mit den Abweichungen in Zusammenhang stehen, welche die Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung starker Lösungen (1 bis 5 Molekeln auf 1000 g Wasser) von der Proportionalität mit der hinzugefügten Molekelnzahl aufweisen (vergl. S. 566), was Herr Nernst als neue Regel aufstellt.

79. Dampfspannung der Mischungen und Lösungen flüchtiger Stoffe.

Zunächst seien einige Ergebnisse der Erfahrung vorausgeschickt. Verdampfen Flüssigkeiten mit einander, die sich nicht mischen, so ist, wie Regnault nachgewiesen hat, die Spannung des Dampfgemenges gleich der Summe der Theilspannungen der einzelnen Bestandtheile, wie bei idealen Gasen nach dem Dalton'schen Princip. Als Beispiel diene ein Gemenge von Wasser und Schwefelkohlenstoff; p_W, p_S seien die Spannkräfte des Wassers und des Schwefelkohlenstoffs, p_{WS} bedeute die Spannkraft des Gemenges, alles in Millimeter Hg, so ist

t °C.	p_W	p_S	$p_W + p_S$	p_{WS}	$(p_W + p_S - p_{WS})$
8,25	8,48	189,2	197,7	196,8	+ 0,9
12,07	10,51	216,7	227,2	225,9	+ 1,3
18,85	16,20	285,2	301,4	299,5	+ 1,9
26,87	26,23	388,7	314,9	412,3	+ 2,6
31,80	34,96	464,8	499,8	498,7	+ 1,1
38,35	50,26	584,9	635,2	634,6	+ 0,6

Die Differenzen in der letzten Zeile haben alle gleiches Zeichen und geben im Mittel + 1,4, sie zeigen auch einen Gang, und das kann daran liegen, dass die Dämpfe sich nicht indifferent gegen einander verhalten, wie es ja auch die Gase, und im gleichen Sinne, nicht thun. Im Ganzen sind jedoch die Differenzen gering.

Wenn die Flüssigkeiten sich mischen, aber nicht in allen Verhältnissen, so liegt die Spannung des Gemenges im Allgemeinen in der Nähe der Spannung des flüchtigeren Bestandtheils. Indem wir die früheren Bezeichnungen beibehalten und den Index S mit dem A vertauschen, wird z. B. für eine Wasser-Aether-Mischung:

t °C.	p_W	p_A	$p_A + p_W$	p_{WA}	$p_A - p_{WA}$
15,56	13,16	361,4	374,56	362,95	— 1,55
20,40	17,83	440,0	457,83	440,32	— 0,32
26,73	26,09	563,6	589,15	562,79	+ 0,81
33,08	27,58	711,6	739,18	710,02	+ 1,58

Die Spannkraft des Gemisches ist zunächst grösser als die jedes der beiden Bestandtheile, was schon auffallen muss; dann liegt sie zwischen den Spannkräften dieser Bestandtheile, ist aber nur wenig kleiner als die des Aethers. Einen allgemeinen Schluss kann man daraus nicht recht ziehen; wahrscheinlich verdampft der Aether aus der Lösung allmählich ganz und die Spannkraft schliesst sich zuletzt der des Wassers an, wie sie sich zu Anfang an die des Aethers hielt. Konowalow[1]) hat noch eine andere Mischung zweier unter gewöhnlichen Verhältnissen sich nur theilweise mit einander mischender Substanzen untersucht, Wasser und Isobutylalkohol. Hier ist der flüchtigere Bestandtheil das Wasser, da der Alkohol bei 107° bis 108° siedet. Nahm er auch nur 6 Gewichtsprocent Wasser auf 94 Gewichtsprocent des Alkohols, so lag gleichwohl die Spannkraft des Gemisches immer in der Nähe derjenigen des Wassers. Die Zahlen sind:

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 14, S. 34 ff., S. 219 ff.

Wasser 5,95 Proc. Alkohol 94,05 „			Wasser 93,9 Proc. Alkohol 6,1 „			bei 40° C. gesättigte Lösung		
t ° C.	p_W	p_{WJ}	t ° C.	p_W	p_{WJ}	t ° C.	p_W	p_{WJ}
16,9	14,3	17,6	18,1	15,4	18,9	16,65	14,1	19,0
40,3	55,8	65,5	40,3	55,8	71,7	40,8	57,3	78,8
59,9	148,2	176,5	59,4	144,8	193,9	59,9	148,2	207,0
71,4	247,8	299,9	70,9	242,6	331,3	71,8	252,1	360,5
81,5	377,0	457,6	81,55	377,7	516,15	81,6	378,5	548,0
95,1	636,0	784,0	91,0	545,8	746,05	89,0	505,8	731,6
						97,2	686,9	991,0

Die Spannkraft des Gemisches ist stets grösser als selbst die des Wassers, liegt aber der des Wassers näher als der des Isobutylalkohols, welche Herr Konowalow ebenfalls bestimmt hat, nämlich in einer Reihe

t = 15,8 30,85 51,0 61,25 70,9 80,2 91,2 100,05

p_J = 6,55 17,5 58,0 100,0 164,3 250,7 403,4 577,5.

Ausserdem verhalten sich alle Mischungen fast gleich, doch am abweichendsten von normalen Verhältnissen verhält sich die gesättigte Mischung, was zu erwarten war. Die oben angegebenen Verhältnisse traten auch dann ein, wenn die bei der Mischung von Isobutylalkohol mit Wasser, wie in Fällen nicht vollständig mit einander sich vermischender Flüssigkeiten überhaupt, zum Vorschein kommenden zwei Schichten, eine mit viel Alkohol, eine mit viel Wasser, beide zusammen verdampfen.

Hinsichtlich des Verhaltens solcher Schichten hat der Genannte noch andere Mischungen nicht in allen Verhältnissen mischbarer Flüssigkeiten untersucht. Immer fand sich, dass „Dampfspannung und Zusammensetzung der Dämpfe von den beiden Schichten gleich sind". Und darin änderte sich nichts, auch wenn eine der Flüssigkeiten selbst eine Mischung schon war. Aethyläther und Wasser durch einander geschüttelt gaben zwei Schichten, die eine enthielt 1 Theil Wasser und 33 Theile Aether, die andere 10 Theile Wasser und 1 Theil Aether. Die Dampfspannung bei 19,8° war für die erste Schicht 432,2 mm, für die zweite 430,1 mm, also nur wenig davon abweichend. Und solcher Beispiele werden noch sechs andere angeführt. Ob diese Konowalow'sche Regel unter allen Temperaturen gilt, wird wohl davon abhängen, ob die Mischung unter allen Temperaturen auch besteht und nicht ein Bestandtheil ganz und gar aus ihr herausdampft.

Nun die dritte Classe von Mischungen. Diese verhalten sich gleichfalls sehr verschieden. Bei einigen liegt die Dampfspannung

zwischen den Spannungen der Bestandtheile, bei anderen dagegen oberhalb dieser Spannungen, bei noch anderen unterhalb derselben. Beispiele für den ersten Fall sind Mischungen aus Wasser und Methyl- bezw. Aethylalkohol, für den zweiten Fall solche aus Propylalkohol, für den dritten solche aus Ameisensäure. Doch kommt hier die Concentration in Frage. So haben die Spannkräfte der Mischungen aus Propylalkohol ein Maximum bei 75 Proc. Alkoholgehalt, die der Ameisensäure ein Minimum bei 70 Proc. Säuregehalt.

Wenn man das Verhältniss der Spannkräfte eines Gemisches bei verschiedenen Temperaturen zu der Summe der Spannkräfte der Bestandtheile bildet, so hat schon Wüllner gefunden und Konowalow bestätigt, dass dieses von der Temperatur unabhängig ist, wenn es auch mit der Concentration variirt. So ist nach Wüllner für Mischungen von Wasser und Aethylalkohol:

Temperatur °C.	1 Wasser 8 Alkohol	1 Wasser 1 Alkohol	1 Wasser ½ Alkohol
		$\frac{p_{WA}}{p_W + p_A}$	
11,8	0,699	0,597	0,520
20,5	86	87	28
30,4	81	91	33
40,0	77	99	30
50,5	77	95	45
60,3	76	94	47
70,0	77	95	41
80,4	75	95	42
81,7	0,677	0,596	0,544

Nur die letzte Reihe zeigt ein leises Ansteigen der Verhältnisszahl mit wachsender Temperatur. In Konowalow's Versuchen machte sich ein solches Ansteigen im Allgemeinen ebenfalls geltend. Nur die Mischung mit Propyl- und Isobutylalkohol gab etwas fallende Zahlen. Für Mischungen im Gewichtsverhältniss 1 zu 1 war diese Zahl:

bei:	Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol	Isobutylalkohol
t:	17° — 65,2°	15,3° — 80,5°	19,6° — 88,0°	12,1° — 89,1°
μ:	0,47 — 0,51	0,6 — 0,6	0,77 — 0,75	0,89 — 0,85

bei:	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
t:	17,0° — 100°	16,5° — 100°	16,0° — 99,5°	15,0° — 99,0°
μ:	0,28 — 0,42	0,45 — 0,61	0,63 — 0,79	0,75 — 0,89

Bei den Säuren variirt diese Zahl viel stärker als bei den Alkoholen und zwar bei allen fast um den gleichen Betrag. Bei den Alkoholen ist die Variation so gering, dass sie vernachlässigt werden kann.

Wir sahen, dass die Spannungscurven der Gemische in ihrer Lage zur Druckaxe von der Zusammensetzung der Gemische abhängen, sie können mit wachsendem Procentgehalt immer höher über der Axe steigen, oder immer tiefer zur Axe herabsinken, oder erst steigen, dann sinken und umgekehrt, erst sinken, dann steigen. Demgemäss unterscheidet Konowalow zwei Fälle: Gemische, welche kein Maximum oder Minimum für ihre Spannungscurven haben. Diese brauchen kein Mischungsverhältniss zu besitzen, bei dem ihre Zusammensetzung mit der ihres Dampfes übereinstimmt. Sie haben selbst bei gleichbleibender Temperatur überhaupt keine constante Spannung, weil mit fortdauernder Verdampfung die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit sich ständig ändert; die Flüssigkeit wird immer ärmer, der Dampf immer reicher am flüchtigeren Bestandtheil, bis letzterer aus der Mischung ganz ausgetrieben ist. Der Dampf enthält diesen Bestandtheil ganz, von dem anderen Bestandtheil einen Bruchtheil. Solche Gemische können auch keine constante Siedetemperatur besitzen.

Demgegenüber haben Mischungen, welche ein Maximum oder Minimum der Spannkraft aufweisen, im Maximum oder Minimum constante Siedetemperatur, also besitzen bei ihnen die Dämpfe bei diesem Maximum oder Minimum dieselbe Zusammensetzung wie die flüssige Mischung. Bei Wasser-Propylalkohol trifft das ein in der Zusammensetzung Wasser 23, Propylalkohol 77 Gewichtsprocente. Bei Buttersäure wies Konowalow selbst nach, dass eine Mischung mit 75 Proc. Wasser und 25 Proc. Säure eine constante Siedetemperatur von 99,8° besass und einen Dampf aussandte, der ebenso zusammengesetzt war wie die Flüssigkeit. Mischungen aus Wasser und Buttersäure haben ein Maximum der Spannkraft. Ein Minimum der Spannkraft wiesen, wie bemerkt, Mischungen aus Wasser und Ameisensäure auf, und zwar bei 77,5 Proc. Säure, 22,5 Proc. Wasser. Eine solche Mischung besass demgemäss auch constante Siedetemperatur. Die Lage des Druckmaximums oder Druckminimums wird, da die Concentration mit der Temperatur variirt, von der Temperatur abhängen. Ich führe einige Beobachtungen, die Herr Schreinemakers [1]) an Mischungen von Wasser-Phenol gemacht hat, an, aus denen die Existenz eines Maximums, dessen Aenderung mit wachsender Temperatur und die Gleichheit der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf bei diesem Maximum erhellt (siehe nebenstehende Tabelle).

Man sieht, wie der Dampfdruck mit wachsendem Gehalt der Mischung an Phenol erst ansteigt und dann langsam fällt. Zugleich steigt auch der Gehalt des Dampfes an Phenol an, und zwar im Anfange rascher als der der Flüssigkeit, dann beginnt der Gehalt der Flüssigkeit ihm nachzueilen, um ihn bald zu überflügeln. Im Maximum des Druckes findet Gleichheit des Phenolgehalts im Dampf und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 35, S. 465 ff.

Temperatur = 56,3° C.			Temperatur = 75,0° C.			Temperatur = 90,0° C.		
Druck	Procent Phenol in		Druck	Procent Phenol in		Druck	Procent Phenol in	
mm	Flüssigkeit	Dampf	mm	Flüssigkeit	Dampf	mm	Flüssigkeit	Dampf
125	0	0	289	0	0	525	0	0
125	2,0	2,55	293	2,43	3,44	528	2,36	3,64
127	5,58*	5,49*	293	4,15	5,21	531	7,00	7,69
126,5	7,42	6,57	294	7,51*	7,41*	531	8,29*	8,30*
127	10,88	7,42	294	16,82	9,11	530	9,74	8,96
126	14,5 bis 60,0	7,83	294	22,53	9,36	530	17,4	10,40
			294	24,18		530	20,4	
124	69,2	9,88	294	44,44	9,85	530	33,6	10,78
122	76,7		294	49,2		530	35,0	
118	80,34	11,98	292,5	60,47	10,43	530	42,2	10,87
102	88,06		289	65,67		530	44,2	
			280	76,7	12,63	530	56,3	11,24
			259	82,4		530	58,0	
			218	88,06	21,37			
			177	91,7				

in der Flüssigkeit statt, und zwar — die Stellen sind durch ein Sternchen hervorgehoben —

bei	56	75	90	°C.
im Gehalt	5,6	7,5	8,3	Proc.,

also bei immer höheren Concentrationen. Zuletzt bei hohem Phenolgehalt ändert sich die Concentration des Dampfes nur langsam, wenn sie auch stetig ansteigt und auch der Druck geht langsam nieder. Durch eine Klammer zusammengefasste Stellen bezeichnen Ergebnisse eines Versuchs, in welchem die erste Zahl die Anfangs-, die zweite Zahl die Endconcentration bezeichnet, und man sieht, dass die Flüssigkeit während eines solchen Versuchs in der That ihre Concentration ändern konnte, indem verhältnissmässig mehr Wasser verdampfte als Phenol; die Verdampfung geschieht in diesen Fällen nicht einheitlich. Dass unter Umständen der Druck auf ganzen Strecken gleich bleiben kann, sehen wir vor Allem an den Zahlen für die Temperatur 90° C.; von der Concentration 7 Proc. bis zu der 58 Proc. ist der Druck praktisch der nämliche. Etwas entsprechendes ergaben auch die Versuche an dem ternären Gemisch Wasser-Phenol-Anilin.

Lehrreich sind auch die entsprechenden Untersuchungen des Herrn von Zawidzki, die noch zu anderen Bemerkungen Anlass geben. Diese Untersuchungen geschahen zunächst an Mischungen von Benzol mit Aethylenchlorid und an solchen von Propylenbromid mit Aethylenbromid [1]). Nennt man nämlich die Spannungen der reinen Flüssig-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 35, S. 129 ff.

keiten P_1, P_2, ihre Spannungen im Gemisch p_1, p_2, die Gesammtspannung des Gemisches p, so werden wir, da nach dem Dalton'schen Gesetz die Partialspannungen proportional sind den Concentrationen, ansetzen

1) $$p_1 = x P_1, \quad p_2 = (1 - x) P_2,$$

wo x die Gewichtsprocente einer der Flüssigkeiten im flüssigen Gemisch bedeuten. Andererseits haben wir, falls x' die Gewichtsprocente des gleichen Bestandtheils im Dampfgemisch ergiebt, ebenfalls nach dem Dalton'schen Gesetze,

2) $$p_1 = x' p, \quad p_2 = (1 - x') p,$$

somit

3) $$\frac{\frac{x'}{1 - x'}}{\frac{x}{1 - x}} = \frac{P_1}{P_2} = Const. = C.$$

Die links stehende Grösse giebt aber das Verhältniss der Concentrationen im Dampfgemisch und im Flüssigkeitsgemisch. Dieses Verhältniss C soll einerseits gleich dem Verhältniss der Dampfspannungen der Bestandtheile allein sein, andererseits für alle Concentrationen gleichen Betrag haben. Folgende Zusammenstellung zeigt, wiefern beides zutrifft, x, x' sind bezogen auf das Aethylenchlorid, bezw. Propylenbromid.

Benzol-Aethylenchlorid $t = 50{,}0^0$			Aethylenbromid-Propylenbromid $t = 85{,}05^0$		
x	x'	C	x	x'	C
0	—	—	0	—	—
7,16	—	—	2,02	1,85	0,914
7,07	—	—	7,18	6,06	834
15,00	11,52	0,738	14,75	12,09	795
15,00	12,72	826	22,21	18,22	780
29,27	26,38	866	29,16	23,50	746
29,27	27,06	896	30,48	23,96	719
29,79	27,22	881	40,62	34,25	761
41,56	38,72	888	41,80	34,51	733
41,65	38,90	892	52,63	45,28	745
52,15	49,00	882	62,03	55,35	759
52,34	49,42	889	72,03	65,86	749
65,66	62,66	878	80,05	74,94	745
65,66	62,61	876	85,96	82,45	767
75,42	72,96	879	91,48	89,50	794
75,42	73,07	884	93,46	92,31	870
92,06	91,00	872	96,41	96,41	1,000
91,89	90,72	0,863	98,24	99,39	2,918
100,0	100,0		100,0	100,0	—

Für die Mischung Benzol-Aethylenchlorid trifft die Beziehung von $x = 30$ etwa zu. Das Mittel beträgt $C = 0{,}880$, während $\frac{P_1}{P_2} = 0{,}881$, also ebenso gross, ist. Zu Anfang scheinen die Werthe für C kleiner zu sein und erst zum normalen Betrage anzusteigen. Gegen das Ende macht sich eine leise Abnahme geltend. Im Ganzen also nimmt hier die Concentration des Dampfgemisches im Verhältniss zur Concentration der Flüssigkeit von den Enden nach der Mitte zu, ist aber auf einer langen Strecke, wohl von $x = 20$ bis $x = 80$, als wesentlich constant anzusehen. Die zweite Mischung Aethylenbromid-Propylenbromid zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. Hier fällt offenbar der Werth für C von den Enden nach der Mitte und zwar zuerst sehr stark. Die Concentration des Dampfgemisches nimmt von beiden Enden nach der Mitte hin ab. Schliesst man die Werthe bis $x = 20$ und von $x = 80$ ab aus, so kann man auch hier die anderen als wesentlich gleich ansehen und erhält im Mittel 0,745, gegen $\frac{P_1}{P_2} = 0{,}735$ [1]).

Es sind noch andere Fälle solcher Mischungen bekannt geworden, die mitgetheilten mögen jedoch genügen. Wenn die Grösse C nicht constant ist, hat man sich einer Formel bedient, welche zuerst von Herrn Duhem [2]) thermodynamisch und dann von Herrn Margules [3]) auf Grund thermokinetischer Betrachtungen abgeleitet ist (S. 544). Demnach soll sein

$$4) \qquad \frac{x}{p_1}\frac{\partial p_1}{\partial x} = \frac{1-x}{p_2}\frac{\partial p_2}{\partial (1-x)} = -\frac{1-x}{p_2}\frac{\partial p_2}{\partial x}.$$

x ist hier wie früher das Verhältniss der Zahl Molekeln des gelösten Bestandtheils zu der Zahl Molekeln der Mischung (vergl. S. 544). Die besonderen Werthe $p_1 = P_1 x$, $p_2 = P_2(1-x)$ genügen dieser Gleichung. Allgemein setzt Herr Margules als Lösung an

$$5) \qquad \begin{cases} p_1 = P_1 x^{\alpha_0} e^{\alpha_1(1-x) + \alpha_2(1-x)^2 + \alpha_3(1-x)^3 + \cdots} \\ p_2 = P_2(1-x)^{\beta_0} e^{\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \cdots} \end{cases}$$

Die Beziehungen, welche zwischen den Constanten α, β bestehen müssen, ergeben sich zu Folge der Differentialgleichung aus der Formel

$$6) \quad \begin{aligned} &\alpha_0 - \alpha_1 x - 2\alpha_2 x(1-x) - 3\alpha_3 x(1-x)^2 - 4\alpha_4 x(1-x)^3 - \cdots \\ &\quad = \beta_0 - \beta_1(1-x) - 2\beta_2 x(1-x) - 3\beta_3 x^2(1-x) \\ &\qquad\qquad - 4\beta_4 x^3(1-x) - \cdots, \end{aligned}$$

[1]) Herr Zawidzki deutet seine Ergebnisse etwas anders und möchte in den Abweichungen gegen die Mittelwerthe mehr Messungsunsicherheiten sehen.

[2]) Ann. de l'école normale sup. (3), 4, p. 9 (1887).

[3]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie (2), 104, S. 1243 (1895).

indem die Factoren beider Potenzen rechts und links einander gleich sein müssen. Die einzige endliche Beziehung ist

$$\beta_0 - \beta_1 = \alpha_0.$$

Die anderen Beziehungen enthalten immer unendlich viele Glieder. So hat man

$$\begin{aligned} \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + 4\alpha_4 + \cdots &= -\beta_1 + 2\beta_2, \\ + 2\alpha_2 + 6\alpha_3 + 12\alpha_4 + \cdots &= +2\beta_2 - 3\beta_3, \\ + 3\alpha_3 + 12\alpha_4 + \cdots &= -3\beta_3 + 4\beta_4. \end{aligned}$$

u. s. f.

Geht man nur bis zur dritten Potenz von x bezw. $1 - x$, so folgt

$$\alpha_1 = -\beta_1, \quad 2\alpha_2 + 3\alpha_3 = +2\beta_2, \quad \alpha_3 = -\beta_3.$$

Da nur vier Beziehungen vorhanden sind, genügen sie nicht, die acht Grössen α_0, α_1, α_2, α_3; β_0, β_1, β_2, β_3 zu ermitteln.

Da ferner unter Umständen $p_1 = P_1 x$, $p_2 = P_2(1 - x)$ ist, so wird man $\alpha_0 = 1$, $\beta_0 = 1$ ansetzen, was auch noch aus anderen Gründen erforderlich ist, die wir im nächsten Capitel kennen lernen werden. Dann hat man $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = 0$, und es bleiben noch zwei der α, β unbestimmt. Es wird aber

$$7) \qquad \begin{cases} p_1 = P_1 x\, e^{\alpha_2 (1-x)^2 + \alpha_3 (1-x)^3}, \\ p_2 = P_2 (1 - x)\, e^{\beta_2 x^2 + \beta_3 x^3}. \end{cases}$$

Indem man darin noch $p_1 = x' p$, $p_2 = (1 - x') p$ setzt, bekommt man für das Concentrationsverhältniss von Dampfgemisch zum Flüssigkeitsgemisch

$$8) \qquad C = \frac{\dfrac{x'}{1 - x'}}{\dfrac{x}{1 - x}} = \frac{e^{\alpha_2 (1-x)^2 + \alpha_3 (1-x)^3}}{e^{\beta_2 x^2 + \beta_3 x^3}}.$$

Herr von Zawidzki hat auch diese Formel an einer grösseren Zahl von Mischungen, Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, Chloroform und Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff u. s. f. geprüft, indem er aus seinen Beobachtungen nach zwei verschiedenen Methoden die Constanten α_2, α_3, dann aus den obigen Beziehungen die β_2, β_3 ermittelte. Er hat im Allgemeinen eine gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung gefunden, die um so höher anzuschlagen ist, als die Zahl der überschüssigen Beobachtungen bis zu 17 ging. Ich führe nur ein Beispiel an für Aethylacetat und Aethyljodid. Die Beobachtungen sind bei 50° C. angestellt, sie ergaben $\alpha_2 = +1{,}031$, $\alpha_3 = -0{,}469$, also $\beta_2 = +0{,}327$, $\beta_3 = +0{,}469$, und nunmehr fand sich durch Anwendung der Formeln für p_1, p_2 und wegen $p_1 + p_2 = p$, wenn x sich auf das Jodid bezieht:

x	p_1		p_2		p		x'
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	
0,0590	28,8	28,9	265,5	264,1	294,3	293,0	0,0979
1148	54,0	54,5	250,7	249,2	304,7	303,7	1773
1376	64,6	64,5	244,1	243,2	308,7	307,7	2093
1946	89,0	88,5	230,5	228,5	319,5	317,0	2788
2288	103,1	102,3	222,1	219,9	325,2	322,2	3169
3057	130,9	131,4	204,5	200,7	335,4	332,1	3901
3745	155,6	155,9	178,8	184,0	343,4	339,9	4531
4588	183,2	184,0	167,5	163,5	350,7	347,5	5224
5496	213,5	212,3	143,9	141,4	357,4	353,7	5974
6340	239,2	238,3	122,5	119,6	361,7	357,9	6612
7388	268,9	269,8	94,6	90,9	363,5	360,7	7400
8253	296,2	296,1	67,3	64,8	363,5	360,9	8148
9098	322,5	322,9	38,2	35,9	360,7	358,8	8945

Die für p_1, p_2 unter beobachtet bezeichneten Werthe sind die aus den beobachteten Werthen von p und der ebenfalls ermittelten und in der letzten Spalte angegebenen Concentration x' des Dampfgemisches nach den Formeln $p_1 = x'p$, $p_2 = (1 - x')p$ abgeleiteten. In manchen Fällen genügt die Formel von Duhem-Margules nicht recht, so bei Mischungen aus Schwefelkohlenstoff und Aceton, wo Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung bis zu drei und mehr Procent vorfallen.

Wenn das Molekulargewicht im Dampfzustande von der jeweiligen Concentration der Lösung abhängt, wie bei Essigsäure, so soll in der Duhem-Margules'schen Formel das x mit diesem Molekulargewicht, nicht dem im Gaszustande zu berechnen sein (S. 547). Auf diese Weise wird die Formel auch auf Mischungen von Essigsäure und Aceton und Toluol mit gutem Erfolge angewendet, und es ist bemerkenswerth, dass dabei bei einer Temperatur ($t = 69{,}4^0$) $\alpha_2 = 0$ sich ergiebt, bei anderen Temperaturen freilich nicht. Aehnliches wird für Pyridingemische mit Wasser und Essigsäure nachgewiesen [1]).

Ich gehe nun näher auf die Theorie dieser Verhältnisse ein, indem ich vorausschicke, dass man die meisten der nachfolgend zu entwickelnden Ergebnisse Herrn Duhem verdankt [2]).

Es seien zwei binäre Mischungen gegeben, deren eine sich über

[1]) Es sei noch auf die am Schlusse der betreffenden Abhandlung gegebene sehr anerkennenswerthe Zusammenstellung aller bis dahin (1900) ausgeführten Untersuchungen über Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen hingewiesen.

[2]) Dissolutions et mélanges, Traveaux et Memoires des facultés de Lille, 1891 ff.

der anderen befindet; M_1', M_2' sollen die Mengen der beiden Bestandtheile der einen, M_1'', M_2'' die der beiden Bestandtheile der anderen Mischung sein. Die thermodynamischen Potentiale der Bestandtheile, bezogen je auf Masseneinheit, seien entsprechend Φ_1', Φ_2; Φ_1'', Φ_2''. Das Potential aller Theile zusammen ist

$$9) \qquad M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2'',$$

und wenn nur umkehrbare Vorgänge möglich sind und Gleichgewicht herrscht, haben wir

$$10) \quad \delta(M\Phi) = \delta(M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2'') = 0.$$

Temperatur und Druck sollen unveränderlich sein. Dann sind, da wir es hier mit zwei unabhängigen Bestandtheilen in zwei Phasen zu thun haben, nach der Phasenregel die Concentrationen willkürlich, ebenso auch ihre Variationen. Der Theil von $\delta(M\Phi)$, der durch diese Variationen entsteht, muss für sich gesondert verschwinden, worüber später [s. Gleichungen 20)], und wir haben, indem wir noch annehmen, dass die weiteren Aenderungen nur in Folge Aenderungen in der Massenvertheilung entstehen,

$$11) \qquad \Phi_1'\delta M_1' + \Phi_2'\delta M_2' + \Phi_1''\delta M_1'' + \Phi_2''\delta M_2'' = 0.$$

Wir nehmen nun noch an, dass die beiden Mischungen aus den nämlichen Bestandtheilen zusammengesetzt sind; M_1', M_1'' sollen sich auf den einen, M_2', M_2'' auf den anderen Bestandtheil beziehen. Es muss also sein

$$12) \qquad \delta M_1' + \delta M_1'' = 0, \quad \delta M_2' + \delta M_2'' = 0,$$

somit folgt

$$13) \qquad (\Phi_1' - \Phi_1'')\delta M_1' + (\Phi_2' - \Phi_2'')\delta M_2' = 0,$$

und weil die Variationen von M_1', M_2' völlig willkürlich sind, muss sein

$$14) \qquad \Phi_1' = \Phi_1'', \quad \Phi_2' = \Phi_2''.$$

Nennen wir ferner die Concentrationen für die eine Mischung C', für die andere C'' und messen sie durch die Beziehungen

$$15) \qquad C' = \frac{M_2'}{M_1'}, \quad C'' = \frac{M_2''}{M_1''},$$

so haben wir ausserdem

$$16) \qquad \delta C' = \frac{1}{M_1'^2}(M_1'\delta M_2' - M_2'\delta M_1'),$$

$$17) \qquad \delta C'' = \frac{1}{M_2''^2}(M_1''\delta M_2'' - M_2''\delta M_1'').$$

Die Gleichungen 14) sind also die Gleichgewichtsbedingungen für unseren Fall; die Potentiale (auf Masseneinheit bezogen) gleicher

Bestandtheile in den beiden Mischungen müssen einander gleich sein. Sie entsprechen völlig den Gleichungen 63 (S. 518), wenn man beachtet, dass wir es hier mit zwei Gruppen von Massen zu thun haben (M_1', M_1'') und (M_2', M_2''), die nur in sich, nicht gegen einander Massen austauschen. Die $\Phi_1', \ldots$ werden Functionen der p, ϑ und der Concentrationen C', C'' sein; genauer geschrieben hat man also

$$18) \quad \Phi_1'(C', p, \vartheta) = \Phi_1''(C'', p, \vartheta), \quad \Phi_2'(C', p, \vartheta) = \Phi_2''(C'', p, \vartheta).$$

Man kann aus ihnen C', C'' berechnen, oder p, ϑ.

Die Gleichungen 17) bestimmen das Gleichgewicht der beiden Mischungen gegen einander. Nun muss auch noch innerhalb jeder der Mischungen Gleichgewicht bestehen. Sind die thermodynamischen Potentiale dieser Mischungen $M'\Phi'$, $M''\Phi''$, so haben wir

$$19) \quad M'\Phi' = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2', \quad M''\Phi'' = M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2''.$$

Da p, ϑ constant bleiben sollten, könnten nur die Concentrationen noch variiren. Das Gleichgewicht innerhalb jeder der Mischungen erfordert also

$$\left(M_1'\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'} + M_2'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\right)\delta C' = 0, \quad \left(M_1''\frac{\partial\Phi_1''}{\partial C''} + M_2''\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}\right)\delta C'' = 0,$$

somit

$$20) \quad \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'} + C'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'} = 0, \qquad \frac{\partial\Phi_1''}{\partial C''} + C''\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''} = 0.$$

Wir benutzen alle diese Formeln zur Ableitung der früher behandelten Konowalow'schen Regel von dem Verhalten der Dämpfe gegen die Flüssigkeiten und der Duhem-Margules'schen Formel 4).

Die Mischung (M_1', M_2') sei die Flüssigkeit, die (M_1'', M_2'') ihr Dampf. Wir gehen von einem Gleichgewichtszustand aus, wofür die Gleichungen 14) gelten, lassen den Druck unverändert und variiren die Temperatur, dann müssen sich die Concentrationen ändern. Die Gleichungen 17) differenzirt, geben nun

$$21_1) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial\vartheta}\,d\vartheta + \dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\,dC' - \dfrac{\partial\Phi_1''}{\partial C''}\,dC'' = 0, \\ \dfrac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial\vartheta}\,d\vartheta + \dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\,dC' - \dfrac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}\,dC'' = 0. \end{cases}$$

Multipliciren wir die zweite Gleichung erst mit C', dann mit C'' und addiren sie jeweilig zur ersten, so folgt nach den Gleichungen 20)

$$21_2)\quad \begin{cases} \left[\frac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C'\frac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial\vartheta}\right] d\vartheta \\ \qquad - \left[\frac{\partial\Phi_1''}{\partial C''} + C'\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}\right] dC'' = 0, \\ \left[\frac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C''\frac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial\vartheta}\right] d\vartheta \\ \qquad + \left[\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'} + C''\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\right] dC' = 0. \end{cases}$$

Den Factor von dC'' können wir schreiben $\frac{\partial\Phi_1''}{\partial C''} + C''\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}$ $+ (C' - C'')\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}$; die beiden ersten Glieder geben nach 20) Null. Aehnlich können wir den Factor von dC' transformiren, wonach die beiden Gleichungen übergehen in [1])

$$21_3)\quad \begin{cases} \left[\frac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C'\frac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial\vartheta}\right] d\vartheta \\ \qquad - (C' - C'')\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''} dC'' = 0, \\ \left[\frac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C''\frac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial\vartheta}\right] d\vartheta \\ \qquad - (C' - C'')\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C''} dC' = 0. \end{cases}$$

Hiernach haben wir sofort

$$22)\quad \frac{d\vartheta}{dC'} = \frac{d\vartheta}{dC''} = 0, \quad \text{falls } C' - C'' = 0$$

ist und umgekehrt. Das ist aber der Satz von Konowalow, denn er besagt, dass die Concentration für Dampf und Flüssigkeit die nämliche ist, wenn die Siedetemperatur ϑ ein Maximum oder Minimum ist. Sonst hat man

$$23_1)\quad \begin{cases} \frac{d\vartheta}{dC'} = (C' - C'')\,\dfrac{\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}}{\frac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C''\frac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial\vartheta}}, \\ \frac{d\vartheta}{dC''} = (C' - C'')\,\dfrac{\frac{\partial\Phi_2''}{\partial\vartheta}}{\frac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C'\frac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial\vartheta}}. \end{cases}$$

[1]) Die viel complicirteren Formeln von Herrn Duhem habe ich nicht bewahrheiten können.

Wird gesetzt

24) $$\Phi_1' - \Phi_1'' = \overline{\varphi}_1, \quad \Phi_2' - \Phi_2'' = \overline{\varphi}_2,$$

so ergiebt sich auch

23_2) $$\begin{cases} \dfrac{d\vartheta}{dC'} = + (C' - C'') \dfrac{\dfrac{\partial \overline{\varphi}_2}{\partial C'}}{\dfrac{\partial \overline{\varphi}_1}{\partial \vartheta} + C'' \dfrac{\partial \overline{\varphi}_2}{\partial \vartheta}}, \\ \dfrac{d\vartheta}{dC''} = - (C' - C'') \dfrac{\dfrac{\partial \overline{\varphi}_2}{\partial C''}}{\dfrac{\partial \overline{\varphi}_1}{\partial \vartheta} + C' \dfrac{\partial \overline{\varphi}_2}{\partial \vartheta}}. \end{cases}$$

Zuletzt ist auch zu Folge Gleichung 77) auf Seite 91 des ersten Bandes

23_3) $$\begin{cases} \dfrac{d\vartheta}{dC'} = \dfrac{\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}}{S_1'' - S_1' + C'''(S_2'' - S_2')} \dfrac{C'' - C'''}{J}, \\ \dfrac{d\vartheta}{dC''} = \dfrac{\dfrac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}}{S_1'' - S_1' + C'(S_2'' - S_2')} \dfrac{C' - C''}{J}, \end{cases}$$

woselbst die S die betreffenden Entropien angeben.

Indessen scheint $d\vartheta$ nicht bloss für $C' = C''$ gleich Null zu werden, sondern auch in anderen Fällen. Vier davon brauche ich nicht namhaft zu machen als allzu trivial, aber einer muss erwähnt werden. Die Gleichungen 21_1) zeigen schon, dass unter der Bedingung

25) $$\frac{\partial (\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial \vartheta} \gtrless 0, \quad \frac{\partial (\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial \vartheta} \gtrless 0$$

man $d\vartheta = 0$ bekommt, falls

26) $$\frac{dC'}{dC''} = \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} \frac{1}{\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}}, \quad \frac{dC'}{dC''} = \frac{\partial \Phi_1''}{\partial C''} \frac{1}{\dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}}$$

ist. Indem jedoch zu Folge der Gleichungen 20) stets

27) $$C'' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} = C' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} \frac{\partial \Phi_1''}{\partial C''}$$

ist, würde sich hieraus abermals $C' = C''$ ergeben. Der Fall bietet also nichts Neues.

Da ganz dieselben Entwickelungen gelten, wenn man den Buchstaben ϑ mit dem p vertauscht, so erhält man, im Falle die Temperatur constant bleibt und der Druck p des Dampfgemisches variirt wird,

28)
$$\left\{\begin{aligned}
\frac{dp}{dC'} &= (C' - C'')\,\frac{\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}}{\dfrac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial p} + C''\,\dfrac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial p}} \\
&= (C' - C'')\,\frac{\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}}{v_1' - v_1'' + C''(v_2' - v_2'')} \\
\frac{dp}{dC''} &= (C' - C'')\,\frac{\dfrac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}}{\dfrac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial p} + C'\,\dfrac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial p}} \\
&= (C' - C'')\,\frac{\dfrac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}}{v_1' - v_1'' + C'(v_2' - v_2'')},
\end{aligned}\right.$$

woselbst die v' die betreffenden specifischen Volumina der Bestandtheile im Flüssigkeitsgemisch bezw. im Dampfgemisch sind.

Zusammen aber hat man folgenden Satz, der den Konowalow'schen Regeln entspricht und zum Theil schon von Gibbs ausgesprochen ist.

Wenn mit Bezug auf die Concentration eine Mischung ein Maximum oder ein Minimum der Siedetemperatur oder des Dampfdruckes aufweist, so besitzt bei dieser Temperatur bezw. unter diesem Druck das Dampfgemisch dieselbe Concentration wie die Flüssigkeit.

Ein Maximum oder Minimum von ϑ oder p wird nicht stattzufinden brauchen, sobald

$29_1)$ $$S_1' = S_1'', \quad S_2' = S_2''$$

beziehungsweise

$29_2)$ $$v_1' = v_1'', \quad v_2' = v_2'',$$

d. h. die betreffenden Bestandtheile in der Flüssigkeit und im Dampfe gleiche Entropien bezw. gleiche Dichten haben. Dieser Ausnahmefall wird nicht vorkommen, wenn es sich nicht überhaupt um Dampf- oder Gasgemische handelt.

Wir haben einen Accent auf das Flüssigkeitsgemisch, zwei Accente auf das Dampfgemisch bezogen, somit ist $v_1' - v_1'' < 0$, ebenso $v_2' - v_2'' < 0$, der Nenner von $\frac{dp}{dC'}$ bezw. $\frac{dp}{dC''}$, also negativ. Demgegenüber muss der Nenner von $\frac{d\vartheta}{dC'}$, $\frac{d\vartheta}{dC''}$ stets positiv sein. Also gehen die Aenderungen der Siedetemperatur mit wach-

sender Concentration stets im entgegengesetzten Sinne vor sich, wie die der Dampfspannung.

Ferner haben wir

$$30) \qquad \frac{dC'}{dC''} = \frac{v_1' - v_1'' + C''(v_2' - v_2'')}{v_1' - v_1'' + C'(v_2' - v_2'')} \cdot \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}}.$$

Der erste Bruch ist stets positiv, also ist das Zeichen von $\frac{dC'}{dC''}$ bestimmt durch das der beiden folgenden Factoren. Φ_2' und Φ_2'' beziehen sich aber auf die gleiche Substanz, nur einmal im flüssigen Gemisch, einmal im dampfförmigen. Sie werden sich also mit der Concentration in gleicher Weise ändern, somit wäre

$$31) \qquad \frac{dC'}{dC''} > 0.$$

Die Concentrationen würden bei Aenderung der Temperatur oder des Druckes beide zugleich wachsen oder zugleich abnehmen. Ob aber dieser Schluss unter allen Umständen gerechtfertigt ist, scheint mir zweifelhaft. Nach Herrn Duhem wäre er deshalb für gerechtfertigt zu halten, weil, wenn jene beiden Differentialquotienten gleiches Zeichen haben, und zwar positiv sind, das Gleichgewicht, wie wir gesehen haben (S. 517), auf alle Fälle ein stabiles ist. Es kann aber auch stabil sein, wenn die Zeichen entgegengesetzt sind. Lässt man jedoch die Annahme

$$32) \qquad \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} > 0, \quad \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} > 0$$

gelten, welche nach sich ziehen würde

$$33) \qquad \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} < 0, \quad \frac{\partial \Phi_1''}{\partial C''} < 0,$$

so würde das Zeichen von $d\vartheta$ und dp nur noch von dem von $C' - C''$ abhängen, und ϑ würde wachsen für positive $C' - C''$, p für negative. Die Siedepunkte würden mit wachsender Concentration der Flüssigkeit steigen, die Dampfdrucke fallen, so lange die Concentration des Dampfes kleiner ist als die der Flüssigkeit; jene würden fallen, diese steigen, sowie umgekehrt die Concentration des Dampfes grösser ist als die der Flüssigkeit.

Wir betrachten nun dieselben Vorgänge von einem anderen Gesichtspunkte. Wir nehmen an, dass das Dampfgemisch dem Dalton'schen Gesetze der Partialdrucke entspricht. Diese Partialdrucke seien p_1, p_2. Alsdann ist für jeden Bestandtheil das Potential Function des betreffenden Partialdruckes und der Temperatur und wir haben, genauer geschrieben, für das Potential des Dampfgemisches

$$34) \qquad M''\Phi''(M_1'', M_2'', p, \vartheta) = M_1''\varphi_1''(p_1, \vartheta) + M_2''\varphi_2''(p_2, \vartheta).$$

Wenn nun auch p und ϑ constant bleiben, so können gleichwohl p_1, p_2 variiren, nur muss dann

$$35) \qquad dp_1 + dp_2 = dp = 0$$

sein. Hiernach bekommen wir

$$36_1) \quad d(M''\Phi'')_{p,\vartheta} = \varphi_1'' dM_2'' + \varphi_2'' dM_2'' + M_1'' \frac{\partial \varphi_1''}{\partial p_1} dp_1 + M_2'' \frac{\partial \varphi_2''}{\partial p_2} dp_2,$$

oder wegen Gleichung 78) auf S. 91 des ersten Bandes:

$$36_2) \quad d(M''\Phi'')_{p,\vartheta} = \varphi_1'' dM_1'' + \varphi_2'' dM_2'' + M_1'' v_1'' dp_1 + M_2'' v_2'' dp_2.$$

Es ist aber $M_1'' v_1''$ das Volumen des einen, $M_2'' v_2''$ das des anderen Bestandtheiles im Dampf, und da das Dampfgemisch homogen ist müssen wir haben

$$37) \qquad M_1'' v_1'' = M_2'' v_2'' = V'',$$

wenn V'' das Volumen des Dampfgemisches ist, also bekommen wir

$$38) \qquad d(M''\Phi'')_{p,\vartheta} = \varphi_1'' dM_1'' + \varphi_2'' dM_2''.$$

Daraus folgt

$$39) \qquad \begin{cases} \Phi_1''(C'', p, \vartheta) = \varphi_1''(p_1, \vartheta), \\ \Phi_2''(C'', p, \vartheta) = \varphi_2''(p_2, \vartheta), \end{cases}$$

und im Gleichgewichte mit dem flüssigen Gemisch

$$40_1) \qquad \begin{cases} \Phi_1'(C', p, \vartheta) = \varphi_1''(p_1, \vartheta), \\ \Phi_2'(C', p, \vartheta) = \varphi_2''(p_2, \vartheta), \end{cases}$$

d. h. die Partialdrucke müssen sich, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, als Functionen des Gesammtdruckes, der Temperatur und der Concentration der Flüssigkeit darstellen lassen. Da ferner im Gleichgewichte der Gesammtdampfdruck, ausser von der Concentration, nur noch von der Temperatur abhängt, kann man p auch durch C' und ϑ ausgedrückt denken. Bezeichnen wir Φ_1', Φ_2' als Functionen allein von C', ϑ durch Ψ_1', Ψ_2', so wären also

$$40_2) \qquad \Psi_1'(C', \vartheta) = \varphi_1''(p_1, \vartheta), \qquad \Psi_2'(C', \vartheta) = \varphi_2''(p_2, \vartheta);$$

also p_1, p_2 wären Functionen von C' und ϑ, die als unabhängige Variabeln anzusehen sind. Differenziren wir nach C', so muss sein

$$41) \qquad \begin{cases} \frac{\partial \Psi_1'}{\partial C'} = \frac{\partial \varphi_1''}{\partial p_1} \frac{\partial p_1}{\partial C'} = v_1'' \frac{\partial p_1}{\partial C'}, \\ \frac{\partial \Psi_2'}{\partial C'} = \frac{\partial \varphi_2''}{\partial p_2} \frac{\partial p_2}{\partial C'} = v_2'' \frac{\partial p_2}{\partial C'}. \end{cases}$$

Die links stehenden Differentialquotienten müssen nach den Gleichungen 20) entgegengesetzte Zeichen haben, also gilt das näm-

liche auch für $\frac{\partial p_1}{\partial C'}$ und $\frac{\partial p_2}{\partial C'}$. Mit wachsender Concentration muss ein Partialdruck fallen, der andere steigen. Das haben wir durch die früheren Zahlenzusammenstellungen bereits bewahrheitet.

Wenn nun der eine Partialdruck ständig steigt, so muss er zuletzt den Druck erreichen, den der Dampf der betreffenden reinen Flüssigkeit hat. Wenn der zweite Partialdruck ständig fällt, so muss er seinerseits zuletzt den Druck 0 erreichen, während sein grösster Werth der des Dampfes der anderen Flüssigkeit ist. Daraus folgt, dass ein Druck von 0 ausgehend den Druck des einen Bestandtheils, der andere Druck, vom Dampfdruck der anderen Flüssigkeit ausgehend, dem Drucke 0 zustrebt. Sind die Dampfdrucke der reinen Flüssigkeiten P_1, P_2, so werden wir also stets haben:

42) $$p_1 + p_2 < P_1 + P_2, \quad \text{d. h. } p < P.$$

Der Dampfdruck eines Gemisches ist immer kleiner, als der Druck der beiden freien Componenten zusammengenommen. Das ist bekannt. Etwas anderes als stetes Wachsen des einen, stetes Fallen des anderen Druckes kann nicht vorkommen, denn wächst z. B. p_1 bis zu einem Maximum an und fällt dann, so muss p_2 von diesem Momente an wachsen, da aber p_2 zuletzt doch Null sein muss, so kann das nur den Sinn haben, dass p_2 Null bleibt. Alsdann ist $p_1 = P_1$ und der obige Satz bleibt bestehen.

Wir nehmen nun den Fall, dass zwei Flüssigkeiten sich nicht in allen Verhältnissen mischen und dass sie zwei Schichten geben, deren jede ein Dampfgemisch aussendet. Die beiden Schichten, ebenso wie ihre Dampfgemische, unterscheiden wir durch Klammern. Für die beiden Schichten selbst haben wir im Gleichgewicht nach 14)

$$\Phi_1' = (\Phi_1'), \qquad \Phi_2' = (\Phi_2').$$

Für die Dampfgemische

$$\Phi_1' = \varphi_1'', \quad \Phi_2' = \varphi_2''; \qquad (\Phi_1') = (\varphi_1''), \quad (\Phi_2') = (\varphi_2''),$$

also

43) $$\varphi_1'' = (\varphi_1''), \qquad \varphi_2'' = (\varphi_2''),$$

d. h. die Dampfgemische der beiden Schichten müssen gleichen Druck haben. Wir wir gesehen haben, ist dieses von Konowalow aus der Erfahrung bewiesen. Daraus ist dann zu schliessen, dass der Satz 42) auch für diesen Fall Gültigkeit hat, denn im extremen Falle, dass die Flüssigkeiten sich gar nicht mischen, ist der Satz ebenfalls richtig, sofern wenigstens $p_1 + p_2 = P_1 + P_2$ ist.

Wir nehmen ferner an, dass die Dämpfe dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze gehorchen. Sind m_1, m_2 die Moleculargewichte der beiden Bestandtheile im Dampfzustande, so haben wir also:

44) $$v_1'' = \frac{R}{m_1}\frac{\vartheta}{p_1}, \qquad v_2'' = \frac{\overline{R}}{m_2}\frac{\vartheta}{p_2},$$

somit geben die Gleichungen 41):

45) $$\frac{\partial \Psi_1'}{\partial C'} = \frac{\overline{R}}{m_1}\vartheta\frac{\partial \log p_1}{\partial C'}, \qquad \frac{\partial \Psi_2'}{\partial C'} = \frac{\overline{R}}{m_2}\vartheta\frac{\partial \log p_2}{\partial C'}.$$

Multipliciren wir die zweite Gleichung mit C', addiren sie zur ersten und beachten die Gleichungen 20), so folgt

46) $$\frac{1}{m_1}\frac{\partial \log p_1}{\partial C'} = -\frac{C'}{m_2}\frac{\partial \log p_2}{\partial C'}$$

und ausserdem ist

47) $$v_1''\frac{\partial \log p_1}{\partial C'} = -C' v_2''\frac{\partial \log p_2}{\partial C'}.$$

Setzen wir nunmehr

48) $$C' = \frac{1-x}{x}\frac{m_2}{m_1},$$

so geht die erste Gleichung über in

49) $$x\frac{\partial \log p_1}{\partial x} = -(1-x)\frac{\partial \log p_2}{\partial x}.$$

Das ist die Duhem-Margules'sche Beziehung, und es bedeutet x die Concentration des Bestandtheils 1, gemessen durch die Zahl Molekeln dieses Bestandtheiles in der flüssigen Mischung im Verhältniss zu der Zahl aller Molekeln in dieser Mischung überhaupt. Denn man hat nach der Definition

$$C' = \frac{M_2'}{M_1'} = \frac{m_2 N_2'}{m_1 N_1'},$$

woselbst N_1', N_2' die Molekelzahlen beider Bestandtheile in der flüssigen Mischung sind. Also wird

50) $$\frac{1-x}{x} = \frac{N_2'}{N_1'}, \quad x = \frac{N_1'}{N_1'+N_2'}, \quad 1-x = \frac{N_2'}{N_1'+N_2'}.$$

Herr van der Waals[1]) hat auf Grund der ihm eigenthümlichen Betrachtungsweise, insbesondere in Bezug auf die Zustandsgleichung der Substanzen, eine Formel entwickelt, welche mit der Duhem-Margules'schen gleiche Anwendung gestattet, von dieser jedoch erheblich abweicht. Gleichwohl ist sie aus dieser ableitbar[2]). Wir schreiben diese Gleichung in der Form:

$$x\,\partial \log p_1 = -(1-x)\,\partial \log p_2.$$

---

[1]) Die Continuität u. s. f., Theil 2, S. 137.

[2]) Kohnstein, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 36, S. 49.

Nun ist $p_1 = x'p$, $p_2 = (1-x')p$, wenn x' die Bedeutung von x für das Dampfgemisch hat, somit

$$\partial \log p_1 = \frac{\partial x'}{x'} + \frac{\partial p}{p}, \quad \partial \log p_2 = -\frac{\partial x'}{1-x'} + \frac{\partial p}{p}$$

und

$$x\left(\frac{\partial x'}{x'} + \frac{\partial p}{p}\right) = (1-x)\left(\frac{\partial x'}{1-x'} - \frac{\partial p}{p}\right)$$

oder

$$\frac{\partial p}{p} = \partial x' \frac{x'-x}{x'(1-x')},$$

d. h.

51) $$\frac{\partial p}{p\,\partial x'} = \frac{x'-x}{x'(1-x')},$$

was eben die van der Waals'sche Formel in der einen Gestalt ist. Angenähert und nur für kleine x soll auch sein:

52) $$\frac{\partial p}{p\,\partial x} = \frac{x'-x}{x(1-x)}.$$

Herr Schreinemakers hat die Formel 51) in der S. 530 citirten Untersuchung geprüft. Für Wasser-Phenolmischungen verschiedener Concentrationen findet er bei 75° C.:

∂p	beob.:	0	1	0	0	0	−3	−21	−73 mm
	ber.:	+0,3	+0,1	−0,5	−0,2	−1,3	−3,4	−18,5	−73,9 „
Abweichung:		−0,3	+0,9	+0,5	+0,2	+1,3	+0,4	− 2,5	+ 0,9 „

Für Wasser-Anilinmischungen bei 56,3°:

∂p	beob.:	+3	+1	0	0	+1	0	0	+1 mm
	ber.:	+3,1	+0,8	0	+0,5	+0,6	+0,2	+0,1	+1,8 „
Abweichung:		−0,1	+0,2	0	−0,5	+0,4	−0,2	−0,1	−0,8 „

Die Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Beträgen ist namentlich für die erstgenannte Mischung eine gute.

Es muss nun auf etwas hingewiesen werden, was den Werth dieser und ähnlicher Beziehungen sehr einzuschränken scheint, aber zugleich zu einer interessanten und an sich wichtigen Formel führt. Zu Folge der zur Duhem-Margules'schen Gleichung 49) führenden Gleichungen 45) wird nämlich die erste der Gleichungen 28)

$$53_1) \quad \frac{dp}{dC'} = +(C'-C'')\frac{\overline{R}}{m_2}\vartheta \frac{\partial \log p_2}{\partial C'} \frac{1}{v_1' - v_1'' + C''(v_2' - v_2'')}.$$

v_1', v_2' darf man gegen v_1'', v_2'' vernachlässigen, dann bekommt man auch wegen 44)

$$53_2) \qquad \frac{dp}{dC'} = -(C' - C'')\, m_1 \frac{\partial \log p_2}{\partial C'} \frac{1}{\frac{m_2}{p_1} C'' + \frac{m_1}{p_2}}$$

$$= -(C' - C'') \frac{m_1 p_1}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} \frac{\partial p_2}{\partial C'}.$$

Zu Folge der Gleichung 46) hat man ebenso

$$53_3) \qquad \frac{dp}{dC'} = \frac{C' - C''}{C'} \frac{m_2 p_2}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} \frac{\partial p_1}{\partial C'}.$$

Da $\frac{\partial p_1}{\partial C'} + \frac{\partial p_2}{\partial C'} = \frac{dp}{dC'}$ ist, so ergiebt sich also:

$$54) \qquad \frac{C' - C''}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} = -\frac{1}{m_1 p_1} + \frac{C'}{m_2 p_2}.$$

Indem wir setzen

$$55) \qquad \frac{C'' m_1 p_1}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} = \pi_1, \qquad \frac{m_2 p_2}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} = \pi_2,$$

geht die obige Gleichung über in

$$C' - C'' = \frac{C'}{\pi_2} - \frac{C''}{\pi_1}$$

oder

$$C' (\pi_2 - 1) - \pi_2 C'' = -\frac{\pi_2}{\pi_1} C'',$$

woraus auch folgt:

$$56) \qquad \pi_1 C' + \pi_2 C'' = \frac{\pi_2}{\pi_1} C'' = \frac{m_2}{m_1} \frac{p_2}{p_1}.$$

Führen wir die Grössen x ein, die wir für das Dampfgemisch mit x' bezeichnen, so wird

$$57) \qquad \frac{1-x}{x} \pi_1 + \frac{1-x'}{x'} \pi_2 = \frac{p_2}{p_1},$$

falls die Bestandtheile im Dampf dasselbe Molekulargewicht haben, wie in der Flüssigkeit. Da nun

$$58) \qquad \frac{p_2}{p_1} = \frac{1-x'}{x'}$$

ist, so würde folgen

$$\frac{1-x}{x} \pi_1 - \frac{1-x'}{x'} \pi_1 = 0,$$

das heisst

$$59) \qquad \frac{1-x}{x} = \frac{1-x'}{x'}.$$

Die Beziehung gilt also nur dann, wenn das Concentrationsverhältniss des Dampfes so gross ist, wie das der Flüssigkeit. Nun findet das eben nur in Ausnahmefällen statt (S. 530). Andererseits können die gemachten Vernachlässigungen auf die Formel 55) keinen Einfluss haben. Es muss also etwas anderes sein, was die Anwendbarkeit der Duhem-Margules'schen Gleichung beschränkt, und dieses scheint in der Annahme zu liegen, wonach die Molekulargewichte der Bestandtheile in der flüssigen Mischung dieselben sein sollen, wie die in der dampfförmigen. Und die Duhem-Margules'sche Beziehung hätte nur für diesen Fall Bedeutung und ausserdem, falls die Bestandtheile beim Verdampfen ihr Molekulargewicht im gleichen Verhältniss ändern, wenn es nicht erhalten bleiben sollte. Darauf deuten auch die Ergebnisse der früher mitgetheilten Untersuchungen von Herrn von Zawidzki (S. 535).

Sind die Molekulargewichte für die beiden Zustände verschieden und besitzen sie für den Zustand der Bestandtheile in der Mischung die Werthe μ_1, μ_2, so hätten wir statt 48) zu setzen:

60) $$C' = \frac{1-x}{x}\frac{\mu_2}{\mu_1}.$$

Alsdann aber würde die Duhem-Margules'sche Beziehung lauten:

61) $$x\frac{\mu_1}{m_1}\frac{\partial \log p_1}{\partial x} = -(1-x)\frac{\mu_2}{m_2}\frac{\partial \log p_2}{\partial x}$$

und die van der Waals'sche 52):

62) $$\frac{\partial p}{p\,\partial x} = \frac{1}{x'(1-x')}\,\frac{x'(1-x)\frac{\mu_2}{m_2} - x(1-x')\frac{\mu_1}{m_1}}{x\frac{\mu_1}{\mu_1} + (1-x)\frac{\mu_2}{m_2}}.$$

Die Gleichungen blieben sonst bestehen, aber Gleichung 55) ginge über in

63) $$\frac{1-x}{x}\frac{\mu_2}{\mu_1}\pi_1 + \frac{1-x'}{x'}\frac{m_2}{m_1}\pi_2 = \frac{m_2}{m_1}\frac{p_2}{p_1},$$

und die 57) in

64) $$\frac{1-x}{x}\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{1-x'}{x'}\frac{m_2}{m_1}.$$

Das Verhältniss der Concentrationen im flüssigen und im Dampfzustande wäre also nicht mehr gleich, sondern stände im Verhältniss zu den Verhältnissen der Aenderungen der Molekulargewichte. Letzteres aber wird nothwendig mit der Concentration variiren, also auch ersteres.

Gemische aus drei Bestandtheilen und mehr können in ähnlicher

Weise behandelt werden, wie solche aus zwei. Man hat für drei Bestandtheile

65) $$M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_3'\Phi_3' + M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2'' + M_3''\Phi_3'',$$

und die Gleichgewichtsbedingung unter gleichen Voraussetzungen wie früher ist:

66) $$0 = \Phi_1'\delta M_1' + \Phi_2'\delta M_2' + \Phi_3'\delta M_3' + \Phi_1''\delta M_1'' + \Phi_2''\delta M_2'' + \Phi_3''\delta M_3''.$$

Zugleich muss sein

67) $$\delta M_1' + \delta M_1'' = 0, \quad \delta M_2' + \delta M_2'' = 0, \quad \delta M_3' + \delta M_3'' = 0,$$

so dass man erhält

68) $$(\Phi_1' - \Phi_1'')\delta M_1' + (\Phi_2' - \Phi_2'')\delta M_2' + (\Phi_3' - \Phi_3'')\delta M_3' = 0,$$

also

69) $$\Phi_1' = \Phi_1'', \qquad \Phi_2' = \Phi_2'', \qquad \Phi_3' = \Phi_3'',$$

genau so, wie bei einem binären Gemisch und entsprechend der allgemeinen Theorie von Gibbs.

Die früher definirten Concentrationen definiren wir jedoch durch

70) $$C_2' = \frac{M_2'}{M_1'}, \quad C_3' = \frac{M_3'}{M_1'}; \quad C_2'' = \frac{M_2''}{M_1''}, \quad C_3'' = \frac{M_3''}{M_1''}.$$

Für das Gleichgewicht innerhalb jeder Schicht, der flüssigen und der dampfförmigen, haben wir zunächst

71) $$\begin{cases} M'\Phi' = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_3'\Phi_3', \\ M''\Phi'' = M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2'' + M_3''\Phi_3'', \end{cases}$$

also wie bei Ableitung der Gleichungen 20), z. B. für die erste Schicht:

$$\left(M_1'\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C_2'} + M_2'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_2'} + M_3'\frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_2'}\right)\delta C_2'$$

$$+ \left(M_1'\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C_3'} + M_2'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_3'} + M_3'\frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_3'}\right)\delta C_3' = 0,$$

und da C_2' und C_3' völlig unabhängig von einander variiren können, folgt sofort:

72_1) $$\begin{cases} \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C_2'} + C_2'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_2'} + C_3'\frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_2'} = 0, \\ \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C_3'} + C_2'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_3'} + C_3'\frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_3'} = 0 \end{cases}$$

und entsprechend

72_2) $$\begin{cases} \frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_2''} + C_2''\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_2''} + C_3''\frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_2''} = 0, \\ \frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_3''} + C_2''\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_3''} + C_3''\frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_3''} = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichungen unter 72) entsprechen den Gleichungen unter 20), aber ihre Zahl ist doppelt so gross, wie überhaupt die Zahl solcher Gleichungen immer doppelt so gross sein muss, wie die Zahl der Bestandtheile weniger Eins.

Wenn wir jetzt die Gleichungen 69) differenziren, indem wir ausser der Temperatur oder dem Druck die Concentrationen als Variabele ansehen, erhalten wir:

$$73)\quad \begin{cases} \frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta}d\vartheta + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C_2'}dC_2' + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C_3'}dC_3' \\ \qquad - \frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_2''}dC_2'' - \frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_3''}dC_3'' = 0, \\ \frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta}d\vartheta + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_2'}dC_2' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_3'}dC_3' \\ \qquad - \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_2''}dC_2'' - \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_3''}dC_3'' = 0, \\ \frac{\partial(\Phi_3'-\Phi_3'')}{\partial\vartheta}d\vartheta + \frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_2'}dC_2' + \frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_3'}dC_3' \\ \qquad - \frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_2''}dC_2'' - \frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_3''}dC_3'' = 0. \end{cases}$$

Multiplicirt man die zweite Gleichung mit C_2', die dritte mit C_3' und addirt dann beide zur ersten, so erhält man nach 72_1):

$$\left[\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C_2'\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta} + C_3'\frac{\partial(\Phi_3'-\Phi_3'')}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta$$
$$-\left[\left(\frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_2''} + C_2'\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_2''} + C_3'\frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_2''}\right)dC_2''\right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_3''} + C_2'\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_3''} + C_3'\frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_3''}\right)dC_3''\right] = 0.$$

Indem man hierin

$$C_2' = C_2' - C_2'' + C_2'',\ C_3' = C_3' - C_3'' + C_3''$$

setzt und die Gleichungen 72_2) beachtet, wird

$$74_1)\quad \left[\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C_2'\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta} + C_3'\frac{\partial(\Phi_3'-\Phi_3'')}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta$$
$$-\left[(C_2'-C_2'')\left(\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_2''}dC_2'' + \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_3''}dC_3''\right)\right.$$
$$\left. + (C_3'-C_3'')\left(\frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_2''}dC_2'' + \frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_3''}dC_3''\right)\right] = 0$$

und entsprechend

$$74_3)\quad \left[\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta}+C_2''\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta}+C_3''\frac{\partial(\Phi_3'-\Phi_3'')}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta$$
$$+\left[(C_2'-C_2'')\left(\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_2'}dC_2'+\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_3'}dC_3'\right)\right.$$
$$\left.+\ (C_3'-C_3'')\left(\frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_2'}dC_2'+\frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_3'}dC_3'\right)\right]=0.$$

Diese Gleichungen entsprechen den Gleichungen $21_3)$ und es sind ihrer, wie auch allgemein für Gemische beliebig vieler Bestandtheile, immer nur zwei vorhanden, wohingegen der Ausgangsgleichungen, wie der unter $21_1)$ oder 73), immer so viel vorhanden sein müssen, als Bestandtheile vermischt sind.

Aus den Gleichungen 74); die genau bestehen bleiben, wenn wir ϑ mit p vertauschen, schliessen wir wieder, dass das Dampfgemisch so zusammengesetzt sein kann wie die Flüssigkeit, derart, dass also

$$C_2'=C_2'',\qquad C_3'=C_3''$$

ist, falls bei Variation der Concentrationen die Siedetemperatur bezw. der Druck ein Maximum oder Minimum erreicht. Aber — und darin tritt ein Unterschied gegen das Verhalten binärer Gemische ein — diese Gleichheit der relativen Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit braucht nicht immer stattzufinden, wenn Temperatur oder Druck einen Grenzwerth erreicht haben.

Weiter haben wir, entsprechend den Gleichungen 35) u. s. f.,

$$dp=dp_1+dp_2+dp_3=0$$

für constante Gesammtspannung, somit in ganz derselben Schlussfolge, die zu den Gleichungen $40_1)$ geführt hat:

$$75)\quad\begin{cases}\Phi_1'(C_2',\ C_3',\ p,\ \vartheta)=\varphi_1''(p_1,\ \vartheta),\\ \Phi_2'(C_2',\ C_3',\ p,\ \vartheta)=\varphi_2''(p_2,\ \vartheta),\\ \Phi_3'(C_2',\ C_3',\ p,\ \vartheta)=\varphi_3''(p_3,\ \vartheta).\end{cases}$$

Differenziren wir nach C_2', C_3', so folgt also

$$76)\quad\frac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial C_2'}dC_2'+\frac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial C_3'}dC_3'=\frac{\partial\varphi_\alpha''}{\partial p_\alpha}\frac{\partial p_\alpha}{\partial C_2'}dC_2'+\frac{\partial\varphi_\alpha''}{\partial p_\alpha}\frac{\partial p_\alpha}{\partial C_3'}dC_3'.$$
$$\alpha=1,\ 2,\ 3.$$

Das sind drei Gleichungen. Indem wir die zweite davon mit C_2', die dritte mit C_3' multipliciren, dann beide zur ersten addiren und die Gleichungen $72_1)$ beachten, kommt

$$77_1)\quad 0=\left(\frac{\partial\varphi_1''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial C_2'}+C_2'\frac{\partial\varphi_2''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial C_2'}+C_3'\frac{\partial\varphi_3''}{\partial p_3}\frac{\partial p_3}{\partial C_2'}\right)dC_2'$$
$$+\left(\frac{\partial\varphi_1''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial C_3'}+C_2''\frac{\partial\varphi_2''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial C_3'}+C_3'\frac{\partial\varphi_3''}{\partial p_3}\frac{\partial p_3}{\partial C_3'}\right)dC_3',$$

also auch, weil die $\frac{\partial \varphi}{\partial p}$ die specifischen Volumina im Dampfzustande angeben,

$$77_2) \qquad 0 = \left(v_1'' \frac{\partial p_1}{\partial C_2'} + C_2' v_2'' \frac{\partial p_2}{\partial C_2'} + C_3' v_3'' \frac{\partial p_3}{\partial C_2'}\right) d C_2'$$
$$+ \left(v_1'' \frac{\partial p_1}{\partial C_3'} + C_2' v_2'' \frac{\partial p_2}{\partial C_3'} + C_3' v_3'' \frac{\partial p_3}{\partial C_3'}\right) d C_3'.$$

Die v sind sämmtlich positiv, wachsen beide Concentrationen an, so müssen also unter den $\frac{\partial p}{\partial C'}$ einige abnehmen, andere zunehmen.

Die letzte Gleichung giebt auch

$$77_3) \qquad v_1'' dp_1 + C_2' v_2'' dp_2 + C_3' v_3'' dp_3 = 0.$$

Also können überhaupt nicht alle drei Partialdrucke mit Veränderung der Concentration zugleich zunehmen oder zugleich abnehmen, es können immer nur zwei zugleich zunehmen oder zugleich abnehmen, der dritte muss dann abnehmen oder zunehmen. Wachsen nun z. B. bei Aenderung der Concentrationen C_2', C_3' die Drucke p_2, p_3 an, so können sie als höchsten Werth die Partialdrucke erreichen, die ihnen in einem entsprechenden binären Gemische zukommen, der dritte Partialdruck steigt von 0 ab. Da nun schon bei binären Gemischen der Gesammtdruck höchstens gleich der Summe der Einzeldrucke der reinen Bestandtheile werden kann, so gilt diese Regel a fortiori bei ternären und noch höheren Gemischen und wir haben allgemein

$$78) \qquad p_1 + p_2 + p_3 \cdots \leqq P_1 + P_2 + P_3 + \cdots$$

Endlich betrachten wir noch die Regel von Duhem-Margules für ternäre Gemische. Sie folgt aus Gleichung 77_2), wenn man darin setzt:

$$79) \qquad v_1'' = \frac{\overline{R}}{m_1} \frac{\vartheta}{p_1}, \qquad v_2'' = \frac{\overline{R}}{m_2} \frac{\vartheta}{p_2}, \qquad v_3'' = \frac{\overline{R}}{m_3} \frac{\vartheta}{p_3}$$

und ergiebt dann:

$$80_1) \qquad \left(\frac{1}{m_1} \frac{\partial \log p_1}{\partial C_2'} + C_2' \frac{1}{m_2} \frac{\partial \log p_2}{\partial C_2'} + C_3' \frac{1}{m_3} \frac{\partial \log p_3}{\partial C_2'}\right) d C_2'$$
$$= -\left(\frac{1}{m_1} \frac{\partial \log p_1}{\partial C_3'} + C_2' \frac{1}{m_2} \frac{\partial \log p_2}{\partial C_3'} + C_3' \frac{1}{m_3} \frac{\partial \log p_3}{\partial C_3'}\right) d C_3'$$

oder auch

$$80_2) \qquad \frac{1}{m_1} d(\log p_1) + \frac{C_2'}{m_2} d(\log p_2) + \frac{C_3'}{m_3} d(\log p_3) = 0.$$

Ueberhaupt ist allgemein

$$81_1) \qquad \Sigma\, C_k' v_k'' dp_k = 0, \qquad C_1' = 1$$

und wenn das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz Anwendung findet,

$$81_2) \qquad \sum \frac{C_k'}{m_k}\, d\,(log\ p_k) = 0.$$

Die weitere Entwickelung dieser Gleichungen darf ich hier übergehen, sie ist auch relativ einfach. Hervorgehoben aber muss werden, dass alle Beziehungen nur gelten, wenn mit der Aenderung des Aggregatzustandes des flüssigen Gemisches keine chemischen Veränderungen verbunden sind, denn es sollten nur die Massenvertheilungen bestimmter Stoffe variiren.

Herrn van der Waals' Theorie der Verdampfung von Flüssigkeiten werde ich an einer anderen Stelle aus einander setzen.

Nun noch einige Worte über die kritische Temperatur von Mischungen im Sinne der entsprechenden Temperatur bei einfachen Flüssigkeiten.

Wenn die Bestandtheile einer Mischung gemeinsam verdampfen, kann dieser Mischung eine solche kritische Temperatur in ganz gleichem Sinne zukommen, wie einer einfachen Flüssigkeit. Nach der Zustandsgleichung muss diese Temperatur von der Concentration abhängen. Strauss[1]) hat jedoch gefunden, dass sie in vielen Fällen aus den kritischen Temperaturen der Bestandtheile nach der einfachen Mischungsformel zu berechnen ist. Diese Regel, die auch nach Pawlewski benannt wird, lautet also, wenn wir jetzt die Concentrationen jedes der Bestandtheile durch c_1, c_2 ausdrücken,

$$82) \qquad \vartheta' = \frac{c_1 \vartheta_1' + c_2 \vartheta_2'}{c_1 + c_2}.$$

Bezeichnen wir die hiernach berechneten Werthe von ϑ' mit (ϑ'), so findet sich im Allgemeinen $(\vartheta') > \vartheta'$. So ist für Mischungen von Aceton und Aether und für solche von Schwefelkohlenstoff und Aether:

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Procentgehalt		Kritische Temperatur	
Aceton	Aether	beob. ϑ'	ber. (ϑ')	Schwefelkohlenstoff	Aether	beob. ϑ'	ber. (ϑ')
100	0	234,4		100	0	279,6	—
93,4	6,6	230,1	—	97,4	2,6	275,1	277,3
85,9	14,1	227,3	231,6	88,1	11,9	262,3	269,2
69,3	30,7	218,4	228,4	71,4	28,6	240,9	254,3
0	100	191,8	221,3	0	100	191,8	—
			—				

[1]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 669.

In beiden Fällen ist (ϑ') zu gross; im ersten Falle ist die Uebereinstimmung mit ϑ' noch leidlich, im zweiten jedoch recht unbefriedigend.

In anderen Fällen zeigt sich jedoch (ϑ') zu klein, oder erst zu gross und dann zu klein. Hierfür zwei Beispiele, Benzol-Aether- und Aether-Diäthylaminmischungen, beide nach den Ermittelungen von C. G. Schmidt.

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Procentgehalt		Kritische Temperatur	
Benzol	Aether	beob.	ber.	Aether	Diäthylamin	beob.	ber.
100	0	296,4	—	0	100	222,9	—
47,3	52,7	242,3	242,1	53,6	46,4	204,9	207,3
36,0	64,0	231,4	230,6	69,5	30,5	203,7	202,7
28,4	71,6	224,5	223,7	83,4	16,6	200,2	198,6
14,2	85,8	209,9	208,1	90,0	10,0	196,9	196,7
0	0	193,5	—	100	0	193,8	—

Allgemein kann die Strauss'sche Regel nicht zutreffen. Herr Kuenen[1]) hat nachgewiesen, dass man die kritische Temperatur einer Substanz durch Hinzufügen einer anderen Substanz mit höherer kritischer Temperatur sogar erniedrigen kann. Dieses trifft zu bei Mischungen von C_2H_6 mit N_2O. Ersterem Stoff kommt die kritische Temperatur 32°, letzterem die 36° zu; die kritische Temperatur der Gemische, welche mehr als 0,1 C_2H_6 enthalten, liegt aber sogar unterhalb 32°, und es zeigt die Mischung mit gleichen Theilen C_2H_6 und N_2O die niedrigste kritische Temperatur.

Die Existenz einer kritischen Temperatur für Mischungen ist von Andrews und Anderen auch dadurch nachgewiesen worden, dass Mischungen von Gasen bei gewissen Temperaturen und oberhalb derselben sich unter keinem Druck mehr verflüssigen liessen. So vermochte Andrews eine Mischung von 3 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Stickstoff selbst nicht bei 2° zu verflüssigen, während doch die kritische Temperatur wenigstens der Kohlensäure über 30° beträgt. Die Mischung verhielt sich also als ein homogener Körper. Nahm er 6 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff, so gelang bei 3,5° C. die Verflüssigung, wenn der Druck 48,3 Atm. betrug. Indessen wurde nur ein Theil verflüssigt; sollte die ganze Mischung verflüssigt werden, so stieg der Druck auf 102 Atm.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 24, S. 681 ff.

Neuerdings hat Herr Caubet[1]) die Verhältnisse beim Verflüssigen von Gasgemischen einer eingehenden Untersuchung unterzogen, und zwar an Mischungen aus Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Methylchlorid, Methylchlorid und Schwefeldioxyd. Den kritischen Zustand eines Gemisches erkennt er nicht an dem ersten Auftreten einer Flüssigkeitsmenge im Gemisch, sondern daran, dass das Gemisch bei jeder Störung seines Gleichgewichtes sofort ganz sich condensirt. Vorher wird schon Verflüssigung eines Theiles eingetreten sein. Es kann sogar geschehen, und geschieht auch, dass der kritische Zustand ein labiler ist, indem die Flüssigkeit sofort wieder zum Theil verdampft und so sich wieder zwei Phasen bilden, wenn die Störung aufgehört hat, nur soll er überhaupt möglich sein und eintreten können. Demnach wird das Verhalten einer Kohlendioxyd-Schwefeldioxydmischung von mittlerer Concentration (d. h. eine Concentration, bei der sich das Gemisch wie eine homogene Phase verhielt), wie folgt geschildert. Bei 88° war das Gemisch zunächst im homogenen Zustande eines ungesättigten Dampfes, bis der Druck so weit vermehrt wurde, dass das specifische Volumen 5,41 betrug. In diesem Moment war das Gemisch ein gesättigter Dampf und verflüssigte sich allmählich mit Verringerung des Volumens, indessen nur, bis die Flüssigkeit einen bestimmten Betrag erreicht hatte, dann begann die Flüssigkeit wieder zu verdampfen und war fast verschwunden, wenn das specifische Volumen 2,295 betrug. Das ist die schon früher (S. 441) hervorgehobene Erscheinung und sie fand sich ebenso bei 89,6° C. und 91,4° C. Die beiden specifischen Volumina, für welche das Gemisch als gesättigter Dampf auftrat, rückten einander mit wachsender Temperatur immer näher. Es wird also eine Temperatur geben, sie wird als maximale bezeichnet, bei der sie zusammenfallen und dann hat das Gemisch als gesättigter Dampf nur eine Dichte. Geht man dagegen zu niedrigeren Temperaturen, so fand sich, das bei 86° und $p = 93$ Atm. der vorhin als kritisch bezeichnete Zustand eintrat. Zwischen dieser kritischen Temperatur 86° und der maximalen 92,8° kommt nur theilweise Verflüssigung in dem früher bezeichneten Sinne zu Stande, über der maximalen Temperatur wird überhaupt keine Verflüssigung erfolgen, unterhalb der kritischen Temperatur lässt sich das Gemisch dauernd und vollständig verflüssigen. Diese Erscheinungen finden nicht bloss bei Gemischen der definirten mittleren Concentration statt, sondern überhaupt allgemein. Bestimmt man die kritischen Temperaturen von Gemischen aller Concentrationen, so gehen diese bei den zuerst genannten Stoffen von der kritischen Temperatur des Kohlendioxyds (31,4° C.) zu der des Schwefeldioxyds (156° C.) in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 40 (1902), S. 257 ff. Die Abhandlung enthält auch eine angenehme Bibliographie.

steter Folge; es war, wenn die Concentration auf Schwefeldioxyd bezogen wird,

für eine Concentr.:	0,103	0,157	0,331	0,471	0,600	0,709	0,814	0,911
die krit. Temper.:	41	52	75	93	110	122	134	146 °C.

Die specifischen Volumina stiegen dabei zuerst, um dann wieder zu fallen, das grösste Volumen fand sich bei der Concentration 0,33.

Bezeichnet man den Punkt, in welchem innerhalb des Dampfgemenges Flüssigkeit sich zu bilden beginnt, als Thaupunkt, denjenigen, in welchem die Flüssigkeit siedet, als Siedepunkt, so werden für verschiedene Drucke diese Punkte verschieden liegen. Eine Linie in der p,ϑ-Ebene, welche die Thaupunkte verbindet, ist die Thaulinie, eine, die die Siedepunkte verbindet, die Siedelinie. Wo diese beiden Linien zusammentreffen, wird der kritische Punkt liegen [1]). Für Mischungen verschiedener Concentration verhalten sich diese Linien verschieden. Manchmal laufen sie ziemlich nahe neben einander. So waren bei einer Mischung von Methylchlorid und Schwefeldioxyd von der Concentration 0,561 der letzteren Substanz

bei der Temperatur:		110	123	182 °C.
Druck für	Thaupunkt:	36,4	46,2	55,3 Atm.
	Siedepunkt:	39,4	48,6	55,3 „

182° ist also die kritische Temperatur, 55,3 Atm. der kritische Druck, und im Uebrigen sind die Unterschiede ziemlich gering, so dass das Gemisch auf einer ziemlich grossen Strecke sich ähnlich wie im kritischen Zustand verhält, was natürlich die Erkennung des genauen kritischen Zustandes sehr erschwert.

Indessen braucht ein gemeinsamer Punkt der Thau- und Siedelinie noch nicht der des kritischen Zustandes zu sein, denn es kann vorkommen, dass diese Linien sich nachher wieder trennen, sie sind sich nur in diesem Punkte begegnet. Dem entsprechend sind dann auch nicht die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes, wie es im kritischen Zustande sein soll, gleich. Diese besonderen Punkte werden als „indifferente“ oder „Punkte nach Gibbs und Konowalow“ bezeichnet. Eine Folge solcher Punkte für verschiedene Concentrationen giebt die „Linie nach Gibbs und Konowalow“. Nach diesen beiden Forschern werden diese Punkte und Linien bezeichnet, weil sie die bereits unter ihrem Namen behandelten Regeln mit bestimmen; die Concentrationen von Flüssigkeit und Dampf sind in ihnen gleich. Und „indifferent“ in diesem Punkte ist der Zustand darum, weil das Gemisch ebenso gut als Flüssigkeit wie als Dampf bestehen kann.

Die Untersuchungen von Caubet sind noch zu neu, um aus ihnen schon Folgerungen ziehen zu können, der Autor weist ihre Beziehungen namentlich zu den theoretischen Erörterungen Duhem's nach. Wegen des Näheren ist auf die Abhandlung selbst zu verweisen.

[1]) Beide Linien zusammen entsprechen der Grenzcurve (Bd. I, S. 436).

80. Dampfspannung über Lösungen nicht flüchtiger Stoffe. Dampfspannungserniedrigung.

Wenn Mischungen oder Lösungen neben dem Lösungsmittel nur nicht flüchtige Stoffe enthalten, lassen letztere sich nicht mit verdampfen und der Dampf über ihnen besteht nur aus dem Dampf des Lösungsmittels. Die Theorie dieser Verhältnisse können wir in ganz derselben Weise entwickeln, wie die des voraufgehenden Falles. Indem wir nämlich ansetzen

$$M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2'',$$

haben wir zu beachten erstens, dass $M_2'' = 0$ ist, falls die Menge des Lösungsmittels mit M_1' bezeichnet wird, und ferner dass Gleichgewicht nur dann bestehen kann, wenn die Verdampfung des Lösungsmittels durch Ausfallen gelöster Substanz verhindert wird. Wir haben uns also die Lösung einerseits mit dem Dampf ihres Lösungsmittels, andererseits mit der festen Phase ihres gelösten Stoffes in Berührung zu denken, wie S. 520. Bezeichnen wir die Menge des festen Stoffes mit M''', das Potential mit Φ''', so wäre also

1) $$M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_1''\Phi_1'' + M'''\Phi'''.$$

Sehen wir von Fällen der Hydratisirung beim Lösen ab, so hätten wir zwei Bestandtheile in drei Phasen, also ein vollständig heterogenes Gleichgewicht, welches nur in einem einzigen Falle bestehen könnte, so dass Concentration und Dampfdruck allein durch die Temperatur schon bestimmt sind. Diesen Fall haben wir schon behandelt bei der Ableitung der Kirchhoff'schen Gleichung auf S. 514. Wir fanden als Beziehung für die Verdünnungswärme A

2) $$JAd\vartheta = \vartheta d\pi\,[(v'' - v') + C'\,(v''' - v')] - \vartheta dp'\,(v_1'' - v_2''),$$

wo, um es zu wiederholen, π der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Lösung, p' der über dem reinen Lösungsmittel war. Bei Annahme der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung ergab sich dann für die Kirchhoff'sche Gleichung

3) $$JA = \frac{\overline{R}}{m}\,\vartheta^2\,\frac{d}{d\vartheta}\,log\,\frac{\pi}{p'}.$$

Diese Gleichung gilt ihrer Herleitung nach (vergl. S. 514) zunächst nur für gesättigte Lösungen und A bedeutet die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn zu 1 g der zu lösenden Substanz so viel Wasser gethan wird, dass die Lösung gesättigt ist. Wie wir bald sehen werden, kann man jedoch die Gleichung, formell wenigstens, auf ungesättigte Lösungen ausdehnen. Da jeder Temperatur eine höchste

Concentration zugehört, so ist letztere in der Kirchhoff'schen Formel als Function der Temperatur anzusehen. Indem nun π Function der Concentration und der Temperatur sein kann, während p' nur von der Temperatur abhängt, hätte man also

$$4) \qquad JA = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \left(\frac{\partial \log \frac{\pi}{p'}}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \log \pi}{\partial C'} \frac{\partial C'}{\partial \vartheta} \right).$$

Denkt man sich aber in der Function, welche π durch ϑ, C' ausdrückt, C' durch seine Darstellung als Function von ϑ ersetzt, so kann man die Formel in der Gestalt

$$5) \qquad JA = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \frac{\pi}{p'}$$

stehen lassen. Wir ändern diese Formel etwas, indem wir schreiben

$$6) \qquad JA = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \left(1 - \frac{p' - \pi}{p'} \right).$$

Die Grösse $p' - \pi$ heisst die absolute Dampfdruckerniedrigung durch Anwesenheit der Lösung, die $\frac{p' - \pi}{p'}$ die relative Dampfdruckerniedrigung.

Es hat nun von Babo eine Reihe Ergebnisse mitgetheilt, aus denen er die als Babo'sches Gesetz bekannte Regel ableitete, dass die relative Dampfdruckerniedrigung über Lösungen nicht flüchtiger Stoffe von der Temperatur unabhängig ist. Trifft das zu, so hat das zur Consequenz, dass zunächst für gesättigte Lösungen $A = 0$ ist. Diese Folgerung hat schon Kirchhoff gezogen. Da nun viele Salzlösungen zweifellos Verdünnungswärme haben, ist entweder die Kirchhoff'sche Gleichung ungenau oder das Babo'sche Gesetz. Wüllner hat die Spannkraftsverminderung des Wassers durch viele Salze untersucht und geglaubt, den Schluss ziehen zu müssen, dass das Babo'sche Gesetz nicht zutrifft, die relative Verminderung vielmehr durchaus von der Temperatur abhängt. Aus den von ihm mitgetheilten Ergebnissen[1]) kann man in der That kaum etwas anderes schliessen. Ich führe aus der grossen Fülle der Angaben nur drei charakteristische an.

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 103, S. 530 ff.; Bd. 105, S. 85 u. a. a. O.

Wasser-Kochsalz.

t °C.	p'	Procente Kochsalz				
		5	10	15	20	30
		$p' - \pi$ mm				
19,9	17,28	0,98	1,47	2,27	—	4,06
29,9	31,36	1,11	2,05	3,48	—	6,39
40,9	57,61	2,07	3,56	5,75	—	11,61
49,8	91,09	2,84	5,81	8,98	11,36	18,20
57,9	134,88	4,05	8,11	11,08	16,62	26,84
68,6	219,36	6,83	12,84	17,80	27,49	—
72,2	256,27	—	14,51	21,42	30,20	—
82,2	388,33	—	21,58	—	46,20	—
91,2	549,92	15,84	32,37	—	66,70	—
100,7	779,26	—	49,31	—	94,99	—

Wasser-Kalisalpeter.

t °C.	p'	Procente Kalisalpeter				
		5	10	15	20	25
		$p' - \pi$ mm				
38,4	50,38	0,49	0,99	1,48	1,88	2,38
47,0	79,09	0,99	1,78	2,48	3,37	4,46
60,9	155,13	1,88	3,56	5,24	6,52	8,31
70,3	234,18	2,76	5,42	8,05	10,02	12,85
81,0	369,28	4,43	7,88	13,10	16,00	19,60
93,3	595,09	6,88	13,77	20,45	27,73	34,72
100,6	776,48	11,29	21,21	32,21	40,46	—

Beide Tabellen zeigen auf das Deutlichste, dass $\frac{p' - \pi}{p'}$ keineswegs einen von der Temperatur unabhängigen Gang hat, für gleiche Concentration constant ist. So würde man in der Chlornatriumlösung von 5 Proc. aus dem Werthe von $p' - \pi$ bei 19,9° C. für 91,2° C. einen solchen von etwa 32 erwarten, während der ermittelte nur 15,84, also wenig mehr als die Hälfte davon beträgt. Andererseits sollte bei einer Lösung von Kalisalpeter von 5 Proc. Stärke, aus dem Werthe des $p' - \pi$ für 38,4° C. beurtheilt, der bei 100,6° C. gegen 7,7 sein, er ist aber 11,29, also erheblich grösser. Aehnlich verhält sich Natronsalpeter, während die anderen, von Wüllner untersuchten Substanzen sich wie Chlornatriumlösung verhalten. Jedenfalls also widersprechen

Wüllner's Untersuchungen dem Babo'schen Gesetze als einer allgemeinen Regel durchaus. Zu ganz demselben Ergebnisse führen Herrn Tammann's[1]) Ermittelungen. Nach diesen giebt es Fälle, in denen die relative Spannkraftserniedrigung ständig fällt, andere, in denen sie ständig wächst, wieder andere, in denen sie erst steigt, dann fällt und umgekehrt, endlich auch solche, in welchen mit wachsender Concentration die Verhältnisse sich umkehren. Ich führe aus diesen sehr genauen Ermittelungen einige Zusammenstellungen auszugsweise an, welche verschiedene Fälle charakterisiren. Neben einander gestellt sind die Drucke p' und die durch die Gleichung

7) $$\mu = \frac{p' - \pi}{p'} \frac{100}{M} 10$$

definirten Grössen, woselbst die Grösse $\frac{100}{M}$ die Concentration der Lösung feststellt:

p'	Fluorkalium M			
	8,5	19,41	54,73	73,42
mm	μ			
22,0	7,48	6,79	—	8,85
41,7	6,77	6,80	8,11	8,37
35,7	6,73	6,53	7,69	7,89
65,3	5,76	6,71	7,53	7,80
104,4	5,29	5,87	7,47	7,58
151,2	5,13	6,00	7,26	7,36
198,8	5,74	6,27	7,30	7,24
302,2	5,68	5,91	7,00	7,11
501,1	5,33	5,93	6,79	6,84
763,3	5,92	6,01	—	—

Für Fluorkalium also fällt μ bei den Concentrationen 54,73 und 73,42 ständig; in der Concentration 19,41 fällt μ bis etwa zu $p' = 100$ ständig, zuerst rasch, dann langsam, von $p' = 100$ bleibt μ mit einigen Schwankungen fast constant. Aehnliches gilt für die Concentration 8,5 von $p' = 65$ mm an; doch sind hier die Schwankungen weit ausgesprochener. Das Babo'sche Gesetz kann hier also für gewisse Temperaturintervalle und gewisse Concentrationen in Anspruch genommen werden, für andere nicht und im Allgemeinen fällt μ ständig. Aehnlich verhalten sich Lösungen von kohlensaurem Kalihydrat,

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 24, S. 523 ff.; Bd. 36, S. 692 ff. Siehe dagegen Dieterici, Wiedem. Ann., Bd. 42, S. 513 ff.

$2\,K_2CO_3\,3\,H_2O$ und kohlensaurem Natron; auch hier haben die Lösungen geringerer Concentration Neigung, dem Babo'schen Gesetze einigermaassen zu entsprechen, die höher concentrirten dagegen nicht, bei diesen fällt μ ständig, während es bei jenen erst fällt, dann steigt.

Anders im folgenden Beispiel.

p'	Salpetersaures Natron. M			
	15,20	26,34	52,47	91,11
mm	μ			
35,0	2,44	2,82	2,94	2,89
70,2	3,00	3,46	3,31	2,97
141,7	3,30	3,40	3,26	2,94
219,9	3,53	3,58	3,29	3,00
303,9	3,59	3,60	3,36	3,04
391,7	3,56	3,47	3,33	3,04
468,4	3,58	3,54	3,37	3,05
580,1	3,63	3,59	3,37	3,05
642,3	3,67	3,59	3,39	3,05
767,3	3,55	3,58	3,35	3,02

Hier wächst μ durchschnittlich mit steigender Temperatur und ferner haben hier gerade die höheren Concentrationen die Neigung, dem Babo'schen Gesetze zu folgen, die niedrigen nicht. Nun ein abermals anders verlaufendes Beispiel.

p'	Chlorammonium M			
	6,06	24,83	28.53	48,04
mm	μ			
43,2	—	5,52	5,53	—
72,7	—	5,90	5,87	5,14
99,7	—	5,80	5,86	5,24
238,8	—	5,75	5,87	5,32
305,0	5,04	5,67	5,78	5,28
366,3	5,44	5,68	5,86	5,35
542,5	5,22	5.65	5,81	5,37
581,8	4,96	5,62	5,80	—
673,0	4,78	5,57	5,74	—
768.1	5,09	5,50	5,74	—

Aehnlich verhalten sich Lösungen von Bromammonium, Rhodankalium und von anderen Salzen.

Mindestens bei den beiden mittleren Concentrationen steigt μ mit wachsender Temperatur sichtlich erst an, um dann zu fallen. Herr Tammann kommt zuletzt zu folgenden Angaben.

Es wächst die relative Dampfdruckerniedrigung mit steigender Temperatur bei den Lösungen von

$KClO_3$, K_2SO_4, KNO_3, KCNS, KCl, KBr, KJ, CsCl, $NaNO_3$, $NaClO_3$, NH_4Cl.

Dagegen fällt sie mit steigender Temperatur bei den Lösungen von

Na_2CO_3, NaCl, $2K_2CO_3 + 3H_2O$, KF, Na_2SO_4, $LiNO_3$, $LiSO_4 + H_2O$, $LiCl + 2H_2O$, $LiBr_2 + 2H_2O$, $LiJ + 3H_2O$, $SrCl_2 + 6H_2O$, $CaCl_2 + 6H_2O$, $MgCl_2 + 6H_2O$, $BaBr_2 + 2H_2O$, $SrBr_2 + 6H_2O$, $CaBr_2 + 6H_2O$, $MgBr_2 + 6H_2O$, $FeSO_4 + 5H_2O$, $CuSO_4 + 5H_2O$, $NiSO_4 + 5H_2O$, $CoSO_4 + 6H_2O$, $ZnSO_4 + 6H_2O$, $MnSO_4 + 6H_2O$, $BeSO_4 + 4H_2O$, $MgSO_4 + 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$.

Von Interesse ist, dass fast alle Sulfate sich in der zweiten Classe befinden, ausserdem gehören hierher alle Hydrate.

Wenn μ mit wachsender Temperatur wächst, muss der Definition zu Folge $\frac{\pi}{p'}$ abnehmen, nach der Kirchhoff'schen Formel muss dann beim Lösen der Salze Wärme verschwinden, das soll bei den erstgenannten Salzen nach Herrn Tammann der Fall sein. Bei den anderen Salzen würde $\frac{\pi}{p'}$ wachsen, also beim Lösen derselben Wärme entwickelt werden, gleichwohl sollen sich auch diese Salze unter Wärmeabsorption lösen. Zur Aufhebung dieses Widerspruches gegen die Theorie macht Herr Tammann eine Annahme, dass nämlich diese Salze, welche unter Aufnahme von Wasser krystallisiren, beim Lösen Krystallwasser abspalten, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist, dann würde nämlich der Nenner M in dem Ausdruck für μ, welcher so genommen ist, wie er dem freien Salze entspricht, also einschliesslich allen Krystallwassers, mit wachsender Temperatur ständig abnehmen, die Grösse μ könnte alsdann ebenfalls wachsen. Eine ähnliche Annahme, wenn auch nicht in Verbindung mit Temperaturänderungen, hat, wie wir bald sehen werden, auch Wüllner gemacht[1]).

Obwohl hiernach das Babo'sche Gesetz nur beschränkte Bedeutung

[1]) Doch möchte ich hervorheben, dass die Kirchhoff'sche Formel auf die Lösungswärme angewendet ist, während sie sich auf Verdünnungswärmen bezieht. Ob das zulässig ist, scheint mir zweifelhaft.

haben kann, ist es doch nicht ohne Interesse, einige seiner Folgerungen anzuführen. Die erste besteht darin, dass nach der Kirchhoff'schen Gleichung für die Verdünnungswärme Lösungen, die dem Babo'schen Gesetze entsprechen, keine solche Verdünnungswärme haben, es ist für sie $A = 0$. Nun ist nach der Duhem'schen Gleichung 79_2) auf S. 521:

$$J \int A \, dC' = \int_0^{C'} \left(\vartheta \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial \vartheta \, \partial C'} - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} \right) dC'.$$

Soll A unter allen Umständen Null sein, d. h. auch für alle Temperaturen, so muss $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}$ proportional ϑ und einer Function nur von C', ausser von p, sein. Nennen wir diese Ψ_1', so wäre

8) $$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} = \vartheta \Psi_1'(C', p)$$

und dann ist der Klammerausdruck unter dem Integral rechter Hand identisch Null. Ist das aber der Fall, so wird nach Gleichung 84) auf S. 522 auch

9) $$\lambda - \bar{\lambda} = 0.$$

Also folgt, dass Lösungen, welche dem Babo'schen Gesetz entsprechen, immer die gleiche Lösungswärme haben, nämlich die im gesättigten Zustande. Letztere aber erhalten wir in folgender Weise. Wenn die Lösung und ihr Salz allein neben einander bestehen, so wird die Lösung jedenfalls im Gleichgewicht mit dem Salz sein, wenn sie gesättigt ist. Bedeutet wie früher (Φ_2''') das Potential, (M_2''') die Masse des freien Salzes, so dass

10) $$M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + (M_2''')(\Phi_2''')$$

ist, so giebt die Gleichgewichtsbedingung für constanten Druck und constante Temperatur genau wie früher (S. 521), wo in Gleichung 75) nur $k = 0$ zu setzen ist, indem wir von der Hydratisirung absehen,

11) $$\Phi_2' = (\Phi_2'''),$$

wobei zugleich, weil auch in der Lösung Gleichgewicht bestehen muss,

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} + C' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} = 0$$

ist [Gleichungen 20), S. 537]. Die Concentration muss eine Function von Druck und Temperatur sein. Nun können wir die bei Lösung einer Masse $\delta M_2'''$ entstehende Lösungswärme auch ausdrücken durch

$$-\lambda \delta (M_2''') = -\vartheta \delta (MS).$$

Es ist aber nach Gleichung 77) auf S. 91 des ersten Bandes

$$JS = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p,$$

somit bekommen wir

$$J\lambda\delta(M_2''') = -\vartheta\delta\left(M\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right),$$

oder da δ sich darauf bezieht, dass die Menge $\delta(M_2''')$ des Salzes sich löst, wodurch M_2' übergeht in $M_2' + \delta(M_2''')$, M_1' ungeändert bleibt, und (M_2''') übergeht in $(M_2''') - \delta(M_2''')$

12) $$J\lambda\delta(M_2''') = -\vartheta\left(\frac{\partial\Phi_2'}{\partial\vartheta} - \frac{\partial(\Phi_2''')}{\partial\vartheta}\right)\delta(M_2''').$$

Da es sich aber um eine gesättigte Lösung handelt, wofür $\Phi_2' = (\Phi_2''')$ ist, haben wir, weil C' auch von ϑ abhängen muss,

$$\frac{\partial(\Phi_2''')}{\partial\vartheta} = \frac{\partial\Phi_2'}{\partial\vartheta} + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial\vartheta}.$$

Somit folgt für diesen Fall, wo $\lambda = \overline{\lambda}$ sein sollte,

13) $$J\overline{\lambda} = \vartheta\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial\vartheta} = -\vartheta\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\frac{\partial log\, C'}{\partial\vartheta},$$

und so hätten wir für solche Lösungen allgemein

14) $$J\lambda = -\vartheta\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\frac{\partial log\, C'}{c\vartheta},$$

wo Φ_1' und C' im Zustand der Sättigung zu nehmen sind. Die Gleichung in etwas anderer Form, nämlich für Lösungen, welche den van't Hoff'schen Gesetzen gehorchen, rührt von Le Chatelier her, worüber im folgenden Capitel. Es ist dann nämlich

15) $$J\lambda = \frac{\overline{R}}{m}\vartheta^2\frac{\partial log\, C'}{c\vartheta}.$$

Doch muss, worauf Herr Duhem[1]) mit Recht aufmerksam macht, die Lösung bis zur Sättigung den van't Hoff'schen Gesetzen folgen, was bedingt, dass diese letztere Formel auf sehr schwer lösliche Salze zu beschränken wäre.

In diesem Zusammenhange sei noch bemerkt, dass, da das Babo'sche Gesetz immerhin ein Annäherungsgesetz ist, welches in einigen, wenn auch wenigen Fällen sogar ganz gut der Erfahrung entspricht, man versucht hat, die Kirchhoff'sche Formel dadurch zu corrigiren, dass man statt des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes, das bei ihrer Ableitung Verwendung findet, ein anderes genaueres einführte. Herr L. Arons[1]) hat das unter Benutzung der Clausius'schen Zustandsgleichung gethan, er ist aber trotz mühseliger und umsichtiger Rechnung zu keinem auch nur einigermaassen günstigen Ergebniss gelangt.

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 25, S. 408 ff.

Zurückkehrend zu Herrn Tammann's Untersuchungen führe ich noch eine kinetische Betrachtung an, die er an die von ihm erhaltenen Ergebnisse anschliesst. Steigt Wasserdampf von reinem Wasser einerseits und von einer Salzlösung andererseits auf, und ist das Molekulargewicht des Dampfes im ersten Fall m, im zweiten m' und die molekulare Geschwindigkeit v bezw. v', die Molekelzahl in der Raumeinheit N bezw. N', so muss sein

16) $$p' : \pi = N \frac{m v^2}{2} : N' \frac{m' v'^2}{2}.$$

Da wir Wasserdampf immer wie ein ideales Gas betrachten dürfen, ist

$$\frac{m v^2}{2} = \frac{m' v'^2}{2}$$

und wie bei Gasen

17) $$p' : \pi = N : N'.$$

Also haben wir, wenn noch eine Lösung in Betracht gezogen wird, für die π, N' sind π_1, N_1', auch

$$p' : \pi_1 = N : N_1'.$$

Somit ergiebt sich

18) $$(p' - \pi) : (p' - \pi_1) = (N - N') : (N - N_1').$$

$N - N'$, $N - N_1'$ können wir den Molekelzahlen des Salzes in den Lösungen proportional ansehen, dann wird sein

19) $$(N - N') : (N - N_1') = n : n_1,$$

wenn n, n_1 die Molekelzahlen des Salzes in den beiden Lösungen sind, bezogen auf Raumeinheit. Also dass man bekommt

20) $$(p' - \pi) : (p' - \pi_1) = n : n_1.$$

Die Spannkraftserniedrigung wäre proportional der Molekelzahl des Salzes, was leicht vorstellbar ist. Denn da die Salzmolekeln nicht verdampfen, sind sie den Wassermolekeln im Wege und hindern ihre Bewegung ins Freie, und hindern sie um so mehr, in je grösserer Zahl sie vorhanden sind. Das gälte allgemein, ob Dissociation eintritt oder nicht (die Zahlen n, n_1 wären nur richtig anzunehmen), falls nicht etwa die Grösse der Molekeln auch noch in Betracht kommt. Hydratisirte Salze haben jedoch selbst noch eine Dampfspannung, da sie ja ihr Wasser bei steigender Temperatur allmählich abgeben. Geben sie ihr Wasser beim Lösen vollständig ab, so verhalten sie sich wie nicht flüchtige Stoffe. Behalten sie jedoch einen Theil ihres Wassers in der Lösung und geben es dort erst mit steigender Temperatur allmählich ab, so betheiligen sie sich zuerst an der Dampfspannung, und verlieren ihren Einfluss erst allmählich, daher erscheint die Dampfdruckerniedrigung erst zu gering und steigt allmählich auf den normalen Werth.

Berücksichtigt man diesen Umstand nicht, so kann es den Anschein gewinnen, als ob diese Erniedrigung mit wachsender Temperatur abnimmt.

Die Formel 20) wird noch in folgender Weise verbessert. Löst man nämlich die n bezw. n_1 Molekeln Salz in der gleichen Volumeneinheit Wasser, so wird die Lösung einmal das Volumen V, das andere Mal das V_1 einnehmen. Hiernach ändert sich die Zahl Molekeln Wasser in der Raumeinheit im Verhältniss von V_1 zu V. Wir werden also auch haben

21) $$(p' - \pi)\, n_1 V_1 = (p' - \pi_1)\, n V$$

oder

22) $$\frac{\mu}{\mu_1} = \frac{n V}{n_1 V_1},$$

n, n_1 sind proportional den gelösten Salzmengen. Diese Beziehung seiner Theorie hat der genannte scharfsinnige Forscher ebenfalls geprüft. Ich theile einige seiner Angaben mit.

Substanz in Lösung	Salzmenge in 100 H_2O	Relatives Volumen $= \overline{V}$	$\frac{\mu}{\mu_1}$	$\frac{\mu}{\overline{V}}$
Chromsaures Kali	25,35	1,07	2,02	1,89
	38,04	1,10	2,06	1,87
	48,90	1,14	2,14	1,88
	67,83	1,20	2,19	1,82
Jodnatrium	13,22	1,03	2,29	2,22
	43,97	1,11	2,76	2,49
	57,48	1,14	2,90	2,54
	86,86	1,21	3,14	2,60

Bei der ersten Lösung fällt die betreffende Grösse etwas mit steigender Concentration, aber nur so wenig, dass sie in der That als constant angesehen werden kann. Aber die Zahlen für $\overline{V}$ und μ variiren an sich nur wenig und gleiches findet sich bei anderen Lösungen, wofür $\frac{\mu}{\overline{V}}$ sich ebenfalls als wesentlich constant erweist. Die Lösungen von Jodnatrium dagegen zeigen ein deutliches Anwachsen des Quotienten mit der Concentration, ebenso die Lösungen von Bromnatrium und gerade bei diesen ist die Veränderung von μ sehr bedeutend, während die des relativen Volumens das sonstige Maass nicht überschreitet. Die Erfahrung ist also der obigen Theorie nicht günstig, wenigstens meiner Ansicht nach [1]).

[1]) Auf die durchgebildetere Theorie nach Dietrici und Jäger komme ich im nächsten Capitel zu sprechen.

Mit diesen Betrachtungen in einem gewissen Zusammenhang steht, was nunmehr weiteres von Wüllner's Untersuchungen über das Verhalten der Salzlösungen zu sagen ist. Der genannte hat nämlich hinsichtlich der Abhängigkeit von der Concentration aus diesen Untersuchungen den Schluss gezogen, dass die relative Dampfdruckerniedrigung dieser Concentration nahezu proportional geht. So sollte sie für Kochsalz und Glaubersalz bei Hinzufügung von 1 Thl. Salz auf 100 Thle. Wasser bei allen Concentrationen gleichviel betragen, 0,00601 bezw. 0,00236. Bei salpetersaurem Natron, salpetersaurem Kali und Chlorkalium sollte sie mit wachsender Temperatur etwas zunehmen, bei einfach schwefelsaurem Kali und bei Rohrzucker im Gegentheil etwas abnehmen. Der erste und zweite Fall ist auch aus den oben (S. 560) gegebenen Tabellen zu beurtheilen. Dabei macht Wüllner darauf aufmerksam, dass man bei manchen Salzen, welche Krystallwasser enthalten, dieses vom Gewicht abzuziehen, die Salze in der Lösung also wie trockene Salze zu behandeln hätte, was bei Glaubersalz und Kupfervitriol zutreffen soll. Andere solche Salze dagegen soll man auch in der Lösung als wasserhaltig ansehen, wie Chlorcalcium, Kalihydrat. Noch andere sind in der Lösung als höhere Hydrate zu berechnen, wie Aetzkali, statt als einfaches Hydrat, in Lösung als fünffaches, Zinkvitriol, statt als siebenfaches, in Lösung als zehnfaches. Sonst soll das Proportionalitätsgesetz zu unrichtigen Ergebnissen führen.

Den letztangegebenen Berechnungsweisen des Salzgehaltes wird man wohl zustimmen. Herr Tammann[1]) ist zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Bezieht man sich wieder auf die relative Spannkraftserniedrigung μ für 1 Gewichtsprocent Salz, so genügt zur Darstellung des Verlaufs dieser Grösse mit wachsender Concentration vielfach eine gerade Linie, so für Na Cl innerhalb des Concentrationsgebiets $n = 1$ bis $n = 6$ die durch $\mu = 5{,}44 + 0{,}199\,n$ dargestellte, für $KHSO_4$ von $n = 0{,}8$ bis $n = 8{,}5$ die durch $\mu = 2{,}13 - 0{,}006\,n$ gegebene. In anderen Fällen genügen zwei gerade Linien, die in einem Winkel zusammenstossen, so ist bei KCNS von $n = 0{,}7$ bis $n = 5{,}3$, das $\mu = 3{,}07 + 0{,}097\,n$, dagegen von $n = 5{,}3$ bis $n = 27$ das $\mu = 3{,}93 - 0{,}063\,n$. Noch in anderen Fällen genügen auch zwei gerade Linien nicht, wie bei CH_3COONa, wo von $n = 1$ bis $n = 9$ drei solche Linien gezogen werden müssen. Endlich muss man bei vielen Salzen zur Darstellung durch Curven greifen, wie bei Li Cl, Li Br, H_3PO_4 u. s. f., und das sollen wesentlich Salze sein, die sich in Wasser in grosser Menge lösen, was ja auch zu erwarten steht. Tammann macht auch auf die Ansicht Mendelejeff's aufmerksam, wonach die Stellen der Aenderung in der Darstellung (Knicke in den Curven), also auch der Aenderung der

[1]) l. c. S. 703 ff. Die Abhandlung enthält eine sehr ausführliche Tabelle der Formeln für die verschiedensten Salze.

Eigenschaften, auf Entstehung von Hydraten in den Lösungen hinweisen sollen. Hierüber ist schon bei anderer Gelegenheit gesprochen (S. 442). Diese Ansicht soll auch durch die Darstellung der Grösse μ eine Stütze erhalten.

Eine andere wichtige Reihe von Untersuchungen verdanken wir Herrn Dieterici[1]). Bei den von ihm untersuchten Lösungen wuchs durchgängig die Dampfspannungserniedrigung rascher als die Concentration. Das ist ja auch nach Tammann's Versuchen und Berechnungen bei einer grossen Zahl von Lösungen der Fall, entweder im ganzen untersuchten Gebiet oder in einzelnen Theilen desselben; so z. B. gerade für die Lösung von Schwefelsäure und bei allen anderen, die ich mit Tammann's Angaben habe vergleichen können. Die Versuche sind sämmtlich nur bei einer Temperatur von 0^0 angestellt. Man möchte schon aus Wüllner's Versuchen schliessen, dass bei anderen Temperaturen die Verhältnisse sich anders gestalten können. Genug, es giebt kaum etwas, was als allgemein gültige Regel gegenwärtig mit einiger Sicherheit aufgestellt werden kann. Und so spricht zunächst nichts gegen das Kirchhoff'sche Gesetz, Herr Tammann macht sogar manches zu Gunsten dieses Gesetzes geltend.

Wir haben nun dieses Gesetz so aufgefasst, als ob es für alle Concentrationen aufgestellt ist, jedoch schon darauf hingewiesen, dass ein entsprechendes ohne Beschränkung auf eine Concentration in der That vorhanden ist. Herr Planck hat es abgeleitet[2]). Wir nehmen nur die Lösung und ihren Dampf. Gleichgewicht kann für jede Concentration bestehen, wenn Temperatur und Druck sich entsprechen. Wir können also eine beliebige Concentration und diese constant ansetzen. Die Ausgangsgleichungen sind die unter 67_1) auf S. 519; da C'' und dC'' gleich Null sind, haben wir die erste davon zu benutzen. Diese giebt für $dC' = 0$ und indem p durch π ersetzt wird,

23) $$Jr_1 \frac{d\vartheta}{\vartheta} = s_1 d\pi$$

oder

24) $$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_{C'} = \frac{Jr_1}{\vartheta s_1}.$$

Hierin ist nach 66) an gleicher Stelle

$$r_1 = \frac{d\bar{Q}}{d\bar{M}_1'}, \quad s_1 = \frac{d\bar{v}_1}{d\bar{M}_1'},$$

so dass r_1 die Verdampfungswärme der Lösung ohne Aenderung der Concentration, s_1 das specifische Volumen des Dampfes des Lösungs-

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 52, S. 47 ff.; Bd. 62, S. 616 ff.
[2]) Thermodynamik, S. 186 f.

mittels über der Lösung ist. Ich bezeichne ersteres mit r_L, letzteres mit v_L'', also

$$25) \qquad \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_{C'} = \frac{J r_L}{\vartheta v_L},$$

und wenn man das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz auf den Dampf anwenden darf,

$$26) \qquad J r_L = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \left(\frac{\partial \log \pi}{\partial \vartheta}\right)_{C'}.$$

Die Energieänderung ist also unter Fortlassung des Volumens des verdampften Wassers im flüssigen Zustande

$$27) \qquad \Delta U' = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \left(\frac{\partial \log \pi}{\partial \vartheta}\right)_{C'} - \pi v_L.$$

Wenn wir andererseits eine Dampfmenge von der Masse 1 aus reinem Wasserdampf gleicher Temperatur condensiren und zur Lösung als Ersatz des verdunsteten Wassers hinzufügen, ist die Energieänderung

$$28) \qquad \Delta U'' = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \frac{\partial \log p'}{\partial \vartheta} - p' v_W + J A,$$

wo A die Verdünnungswärme bei der Concentration C' und v_W das specifische Volumen des reinen Wasserdampfes bedeutet. Hiernach ist, da wir $\pi v_L = p' v_W$ anzusetzen haben,

$$29) \qquad J A = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} log \frac{\pi}{p'}\right)_{C'},$$

eine Gleichung für die Verdünnungswärme, genau entsprechend der Kirchhoff'schen, nur dass hier, wo die Concentration willkürlich ist, die Differentiation für constante Concentration ausgeführt werden soll.

Alle Versuche thun dar, dass für geringe Concentrationen π sehr nahe gleich p' ist. So beträgt die Spannkraft p' des Wasserdampfes bei 0^0 bekanntlich 4,569 mm. Nennt man mit Dieterici eine Normallösung eine solche, die neben 1000 g Wasser 1 Grammmolekel der gelösten Substanz enthält und misst die Concentration C' in Theilen einer solchen Normallösung (die also 1 Grammmolekel der wasserfreien gelösten Substanz und $\frac{1000}{18} = 55{,}55$ Grammmolekeln Wasser enthält, Hydrat und nicht Hydrat), so hat man z. B. nach dem Genannten folgende zusammengehörige Werthe:

H_2SO_4/H_2O			$NaCl/H_2O$		
C' / n	$p' - \pi$ mm Hg	$\frac{p' - \pi}{p'}$	C' / n	$p' - \pi$ mm Hg	$\frac{p' - \pi}{p'}$
0,0542	0,0078	0,110	0,0732	0,0089	0,136
0,0871	0,0110	0,155	0,154	0,0202	0,309
0,1088	0,0157	0,221	0,294	0,0431	0,661
0,1771	0,0253	0,364	0,454	0,0652	1,000
0,224	0,0351	0,493	0,964	0,1421	2,178
0,263	0,0418	0,587			
0,390	0,0515	0,798			
0,436	0,0711	1,000			
0,892	0,1576	2,216			

In Betracht kommt für uns die zweite Spalte, die Zahlen bei H_2SO_4 erreichen ein Zehntel Millimeter erst, wenn auf etwa 28 Molekeln Wasser 1 Molekel gelöster Substanz kommt, und noch geringer ist der Einfluss von Kochsalz. Für geringe Concentrationen ist also auch A klein, d. h. das Babo'sche Gesetz wird auf sehr verdünnte Lösungen zu beschränken sein. Gleichwohl steht auch dieses nicht fest, da dieses Gesetz, wie wir gesehen, vielfach gerade für verdünnte Lösungen versagt (S. 560).

Auch das Wüllner'sche Gesetz erweist sich als Annäherungsgesetz für geringe Concentrationen. Nehmen wir nämlich einen isothermischen Process, so wird nach 68_1) auf S. 519 wegen $dC'' = 0$

30) $$dp = \frac{\psi'}{s_1} dC',$$

also bei geringer Aenderung der C' von 0 bis c'

31) $$p' - \pi = c' \frac{\psi'}{s_1} = c' \psi' \frac{m p'}{R \vartheta},$$

was dem Wüllner'schen Gesetz entspricht. Doch gehört das schon nicht mehr ganz hierher, sondern in die Theorie der verdünnten Lösungen, die in einem besonderen Capitel behandelt werden wird.

Ebenso wird das Nachfolgende erst in diesem besonderen Capitel seine genaue Ausführung erfahren, während es hier nur der Vollständigkeit halber gestreift wird. Multiplicirt man nämlich die Dampfdruckerniedrigung mit dem Molekulargewicht des Salzes in der Lösung, so erhält man die sogenannte „molekulare Dampfdruckerniedrigung". Herr Tammann hat aus seinen Untersuchungen den Schluss gezogen, „dass die Spannkraftserniedrigungen, welche Salze, indem sie sich in Wasser lösen, auf die Spannkraft seines Dampfes ausüben, bei derselben Temperatur umgekehrt proportional sind den Molekular-

gewichten bei Salzen, welche eine ähnliche Zusammensetzung haben", dass also unter gleichen Verhältnissen die molekulare Dampfspannungserniedrigung bei Salzen ähnlicher Zusammensetzung gleich ist. Die „gleichen Umstände" beziehen sich erstens auf gleiche Temperatur, zweitens auf entsprechende Concentration; letztere wird, wie wir später sehen werden, durch die Zahl Molekeln gemessen, welche vom Salz in einer bestimmten Zahl Wassermolekeln in Lösung sich befindet. Dieses kann von vornherein vermuthet werden, da mit der Zahl Salzmolekeln die Behinderung der Beweglichkeit der Wassermolekeln wachsen muss (S. 564). Ferner wird als Molekulargewicht das des Salzes in Lösung zu nehmen sein, denn die Behinderung muss mit dessen Grösse zunehmen. Herr Tammann hat ohne Rücksicht auf die Molekelzahlen des Salzes in den Lösungen die relativen Dampfdruckerniedrigungen für ein Gewichtsprocent gelösten Salzes (die Grössen μ) mit den Molekulargewichten der Salze im freien Zustande multiplicirt. Trotz dieser doppelten Abweichung ergab sich eine ganz gute Uebereinstimmung mit jenem Satze, wenn man möglichst schwache Lösungen nahm. Ich führe einige Gruppen von ähnlichen Salzen auf, wobei freilich nicht immer zu unterscheiden ist, welche Salze als „ähnlich" zusammenzunehmen sind, m bedeutet das Molekulargewicht.

Salz	m	μ	$m\mu$	Salz	m	μ	$m\mu$
KCl	74,6	4,42	330	$NaCl$	58,4	5,90	344
KBr	119,1	2,71	322	$NaBr$	102,7	3,49	359
KJ	165.5	1,88	312	NaJ	149,9	2,22	333
KF	58,1	5,92	343	$RbCl$	120,9	2,65	321
$KCNS$	97,0	3,47	327	$CsCl$	168,5	2,05	345
K_2SO_4	174,4	1,99	347	Na_2SO_4	142,2	2,37	337
KNO_3	101,2	2,99	302	$NaNO_3$	85,1	3,55	302
$KClO_3$	112,6	2,31	(260)	$NaClO_3$	106,5	2,88	307
$FeSO_4\ 5H_2O$.	242,0	0,61	147	$BaCl_2\ 2H_2O$ . .	244,1	1,91	467
$CuSO_4\ 5H_2O$.	249,5	0,53	132	$SrCl_2\ 6H_2O$ . .	266,4	1,55	406
$NiSO_4\ 6H_2O$.	263,0	0,50	132	$CaCl_2\ 6H_2O$ . .	218,9	1,97	422
$CoSO_4\ 6H_2O$.	263,0	0,46	121	$MgCl_2\ 6H_2O$ . .	202,9	2,27	460
$ZnSO_4\ 6H_2O$.	269,0	0,46	122	$BaBr_2\ 2H_2O$.	333,1	1,52	505
$MnSO_4\ 6H_2O$.	259,0	0,42	109	$SrBr_2\ 6H_2O$ . .	355,4	1,27	450
$NaSO_4\ 6H_2O$.	228,1	0,63	143	$CaBr_2\ 6H_2O$ . .	307,5	1,67	513
$BeSO_4\ 4H_2O$.	177,0	0,80	141	$MgBr_2\ 6H_2O$ . .	291,9	1.73	504

In jeder Gruppe stimmen die Zahlen mit einander ziemlich gut überein, in der ersten Gruppe fällt die Zahl für $KClO_3$ etwas heraus. Eine noch grössere Differenz findet sich für $Be_2(SO_4)_3 + 12H_2O$ mit $m\mu = 425$ und dem ähnlich zusammengesetzten Salz $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ mit $m\mu = 209$. Vielleicht besteht in diesen Fällen die Aehn-

lichkeit nur ausserhalb der Lösung, nicht in der Lösung. Ferner sieht man, dass für die Nichthydrate $m\mu$ selbst in verschiedenen Gruppen annähernd gleiche Werthe hat, und das gilt auch noch für andere Gruppen. Die Hydrate aber zeigen davon stark abweichende Werthe, und zwar, was besonders bemerkenswerth ist, nach beiden Richtungen abweichende. Die Sulfate haben viel kleinere, die Chloride und Bromide viel grössere Werthe als die Nichthydrate, als ob die Hydrate der Chloride und Bromide in der Lösung sich noch stärker hydratisiren, die der Sulfate dagegen in der Lösung Wasser abspalten. Beides führt aber zu keiner plausiblen Annahme über die Hydratisirung oder Enthydratisirung in der Lösung. Auf ähnliche Verhältnisse im anderen Gebiete wird noch im nächsten Abschnitt hinzuweisen sein.

81. Gefrieren von Mischungen und Lösungen.

Im letzten Abschnitte dieses Bandes habe ich von den Erscheinungen beim Gefrieren von Mischungen und Lösungen zu sprechen. Das Hauptinteresse concentrirt sich hier allerdings auf verdünnte Lösungen, welche erst im nächsten Bande zu behandeln sind. Gleichwohl ist auch an dieser Stelle einiges hervorzuheben.

Die Erscheinungen beim Gefrieren von Mischungen und Lösungen sind vielfach sehr complicirt und unübersichtlich. Schon die Beispiele, die im Abschnitt 70 der studirten Gleichgewichte mitgetheilt sind, thun es dar. Ungemein lehrreich in dieser Hinsicht sind Beobachtungen, die wir Herrn Pickering[1]) verdanken. Sie betreffen zunächst wässerige Lösungen von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, der entsprechenden Aethylamine, Propylamine u. s. f., das sind Mischungen von, mindestens bei 0° C., flüssigen Stoffen mit einander. Erniedrigt man die Temperatur unter 0° C., so können diese Mischungen erstarren, dabei jedoch krystallisiren aus ihnen Hydrate der Amine oder es fällt Eis aus, je nach Concentration und Temperatur. So haben wir für Lösungen von Dimethylamin und Aethylamin:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Man sieht aus beiden Reihen, dass der gelöste Stoff anscheinend überhaupt nicht aus der Mischung ausfällt; ob er bei noch tieferen Temperaturen, als hier angegeben, auskrystallisiren würde, weiss ich nicht. Ueber die Gefriertemperatur von Dimethylamin habe ich nichts finden können. Innerhalb des Beobachtungsintervalls aber krystallisiren die betrachteten Hydrate

$$(CH_3)_2NH + H_2O \text{ bei } -68°C.,$$
$$(CH_3)_2NH + 7H_2O \text{ bei } -16{,}8°C.$$

[1]) Journal of the chemical Society, Bd. 63 (1893), S. 141 ff.

Dimethylamin		Aethylamin	
Gewichtsproc. $(CH_3)_2NH$	Kein Gefrierpunkt bei °C.	Gewichtsproc. $C_2H_5NH_2$	Gefriertemperatur bei °C.
Mischung flüssig		**Ein Hydrat, $2C_2H_5NH_2 + H_2O$, krystallisirt aus**	
100,00	— 80	92,56	— 81
91,59	— 80	89,18	— 75
84,67	— 70	83,99	— 71
77,82	— 81	77,48	— 76
74,00	— 76	62,78	— 75
Ein Hydrat, $(CH_3)_2NH + H_2O$, krystallisirt aus		59,45	— 59?
		56,39	— 59?
71,26	— 67,5	54,33	— 59?
68,23	unter — 81	52,03	— 47
65,08	„ — 81	**Ein Hydrat, $2C_2H_5NH_2 + 11H_2O$, krystallisirt aus**	
62,36	„ — 80		
Ein Hydrat (unbekannt) krystallisirt aus		42,63	— 11,0
		39,90	— 9,1
59,33	— 45	35,12	— 7,75
56,54	unter — 70	30,78	— 7,40
53,06	„ — 70	27,15	— 8,03
49,59	— 44,8	24,35	— 9,40
46,47	— 40,8	22,09	— 11,65
43,15	— 36,8	20,05	— 13,3
39,26	— 36,8	**Eis krystallisirt aus**	
Ein Hydrat, $(CH_3)_2NH + 7H_2O$, krystallisirt aus		17,46	— 10,75
		13,96	— 8,7
35,68	— 20,8	12,64	— 7,15
32,85	— 18,7	9,51	— 4,85
29,39	— 17,5	6,97	— 3,28
25,65	— 16,9	4,33	— 1,2
26,69	— 17,3		
19,75	— 18,12		
Eis krystallisirt aus			
19,75	— 17,07		
16,75	— 13,42		
13,09	— 8,02		
9,74	— 4,92		
6,23	— 2,62		
3,69	— 1,72		

Für Aethylamin wird als Gefriertemperatur — 79° C. angegeben. Von seinen Hydraten krystallisiert das erste bei — 71° C., das zweite mit 5,5 H_2O bei — 7,5° C. Es wird auch angenommen, dass die auskrystallisirten Hydrate wirkliche Hydrate waren, nicht Mischkrystallisirungen mit Eis. Und nun erhellt, dass die Mischungen, je nach der Concentration, sich ganz verschieden verhalten können. Ja, wo ein Gefrierpunkt vorhanden ist, braucht er nicht einmal mit der Concentration sich immer im gleichen Sinne zu ändern. Die obigen Beobachtungen thun das ganz deutlich dar; die Dimethylaminmischung von 59,3 Gewichtsprocent und die von 46,47 Gewichtsprocent gefrieren beide im gleichen Hydrat bei etwa — 45°, die dazwischen liegenden Mischungen aber hatten bei — 70° keinen Gefrierpunkt. Ob es sich dabei um eine retrograde Verflüssigung handelt wie bei Mischungen, wo retrograde Verdampfung vorhanden ist (S. 441 und S. 554), wird nicht gesagt. Ferner geht bei der Aethylaminmischung der Gefrierpunkt von 42,63 bis 30,78 Gewichtsprocent nach oben, von da bis 20,5 Gewichtsprocent deutlich nach unten, um dann wieder nach oben zu wandern. Beim Uebergang von einer Hydratkrystallisation zu einer anderen scheint die Gefriertemperatur sich wohl plötzlich zu ändern, was ja zu erwarten steht. Indessen nicht immer. Das Hydrat $(CH_3)_2NH + 7H_2O$ und Eis schliessen sich in der Gefriertemperatur fast unmittelbar an einander an. Aehnliches scheint stattzufinden beim Hydrat $2C_2H_5NH_2 + 11H_2O$ und Eis.

Von Interesse sind auch noch die Beobachtungen über wässerige Ammoniaklösungen. Bei einem Procentgehalt an NH_3 von 47,5 bis 30 konnte ein Gefrieren selbst bei Temperaturen von — 80° C. bis — 71° C. nicht festgestellt werden. Von einem Gehalt von etwa 30 Proc. an begann Wasser auszukrystallisiren und die Gefriertemperatur stieg mit fallendem Procentgehalt von — 73,2° C. bis zur normalen, und zwar ganz regelmässig, wenn auch nicht gleichmässig. Ammoniak selbst siedet unter Atmosphärendruck bei etwa — 36°, es krystallisirt aber schon bei — 85°. Gleichwohl scheidet sich bei — 73° nur Wasser aus.

Weiter führe ich des gleichen Forschers[1]) Beobachtungen über wässerige Schwefelsäurelösungen an. Hier findet bei hohen Concentrationen ein Auskrystallisiren der reinen Schwefelsäure statt. Dann krystallisirt mit fallender Concentration ein Monohydrat der Schwefelsäure aus, und bei noch weiter abnehmender Concentration ein Tetrahydrat. Zuletzt erst krystallisirt Wasser aus, und zwar bei sehr tiefen Temperaturen beginnend. Die Zahlen theile ich nachfolgend im Auszuge mit:

---

[1]) l. c., Bd. 57, S. 331.

Gewichtsprocent H_2SO_4	Molekeln H_2O in 100 H_2SO_4	Gefriertemperatur °C.
H_2SO_4 krystallisirt aus		
100,00	0	+ 10,35
99,04	5,26	+ 4,65
98,03	10,91	— 1,68
97,03	16,70	— 8,09
95,52	25,54	— 18,27
94,03	34,56	— 33,00
Monohydrat krystallisirt aus		
93,03	40,78	— 32,0
92,02	47,19	— 20,0
91,1	53,21	— 12,74
88,04	74,01	+ 2,77
85,68	91,04	+ 8,03
84,00	103,71	+ 8,40
82,04	119,19	+ 5,93
79,89	137,07	— 0,25
78,00	153,70	— 8,70
75,89	173,00	— 22,0
73,22	199,24	nicht mehr zu ermitteln
71,47	217,37	

Gewichtsprocent H_2SO_4	Molekeln H_2SO_4 in 100 H_2O	Gefriertemperatur °C.
Tetrahydrat krystallisirt aus		
69,14	41,13	— 54,0
65,06	34,12	— 39,0
60,08	27,64	— 28,5
56,89	24,23	— 25,0
49,72	18,16	— 36,7
44,50	14,72	— 49,0
39,95	12,21	— 68,0
38,49	11,49	— 72,0
Wasser krystallisirt aus		
37,54	11,09	— 71,5
34,87	10,29	— 56,5
29,93	7,84	— 35,5
22,95	5,45	— 18,07
18,01	4,03	— 11,26
11,96	2,49	— 5,85
9,97	2,03	— 4,60
7,94	1,58	— 3,43
5,93	1,16	— 2,44
5,00	0,97	— 2,05
4,19	0,80	— 1,69
3,99	0,76	— 1,58
3,00	0,57	— 1,14

Dieses Beispiel ist ungemein lehrreich. Von Lösungen von Wasser in Schwefelsäure scheidet sich Schwefelsäure oder ein Hydrat davon aus, von Lösungen von Schwefelsäure in Wasser scheidet sich zuletzt jedenfalls Wasser aus. Der Uebergang zwischen den beiden Endgliedern wird durch Hydrate vermittelt, die um so wasserreicher sind, je näher die Concentration der des Wassers kommt und um so wasserärmer, je näher die Concentration der des anderen Endgliedes kommt. Ein solches Verhalten würde man erwarten, und es findet auch bei allen anderen angeführten Beispielen statt und wird auch bestätigt werden bei den bald folgenden. Ferner sieht man, wie auch hier die Gefriertemperatur keinen einfachen Gang zeigt. Von Schwefelsäure begonnen, fällt sie erst so rasch, dass bei einer Concentrationsabnahme von 6 Proc. sie um mehr als 43° C. gesunken ist. Dann steigt sie wieder, so dass sie um mehr als 41° C. hochgeht, wenn die Concentration um 10 Proc. fällt. Nun geht sie aber wieder nieder, und zwar von 75 Proc. ab in jähem Sturz, um darauf zu steigen, zu fallen und zu steigen. Drei der Uebergangsstellen sind durch das Wechseln der Auskrystallisirungen

gekennzeichnet, und zwar sind es jedesmal die den tiefsten Temperaturen angehörigen. Bei den anderen Lösungen findet dies letztere auch statt, jedoch nur zum Theil. Für die Maxima der Temperaturen sind äussere Kennzeichen im Verhalten der Lösungen nicht beigebracht, höchstens in den Endgliedern.

Herr Pickering[1]) hat auch das Verhalten von Lösungen bei höherer Temperatur fester Stoffe in Wasser untersucht und ist dabei auf noch complicirtere Erscheinungen gestossen, die sich aber doch wesentlich den eben für die Schwefelsäurelösungen geschilderten anreihen. Ich führe kurz seine Beobachtungen an Lösungen von Natriumhydroxyd in Wasser an, die Ergebnisse für Kaliumhydroxyd sind ähnlich. Wir haben dann alle Fälle belegt, eine Lösung von Gas, Lösungen von Flüssigkeiten, Lösungen von festen Körpern, und, im Uebergang, eine Lösung eines schon fast bei Zimmertemperatur gefrierenden Körpers.

Für Lösungen von Natriumhydroxyd werden also folgende Angaben gemacht:

Vom Gehalt 83,87 bis 72 krystallisirt das Hydroxyd,
die Temperatur sinkt dabei sehr rasch von 192° bis 60°.

Vom Gehalt 72 bis 50 krystallisirt ein Monohydrat,
die Temperatur sinkt dabei von etwa 64° wohl bis 30°.

Vom Gehalt 50 bis 42 krystallisirt ein Dihydrat,
die Temperatur sinkt dabei von 30° bis gegen 1°.

Dann kommt ein Trihydrat, wobei die Temperatur bis — 2° und der Procentgehalt bis etwa 37 herabgeht. Es folgt ein α-Tetrahydrat, bei dem die Temperatur regelmässig weiter fällt bis etwa — 20°. Zugleich mit ihm scheint noch ein zweites Tetrahydrat zu bestehen, welches für gleichen Procentgehalt von NaOH gleichwohl andere Krystallisationstemperatur, manchmal höhere, manchmal tiefere, aufweist als das erstgenannte. Zuletzt werden noch ein Pentahydrat und ein Heptahydrat aufgeführt, deren Gefriertemperaturen etwa zwischen — 20° und — 30° liegen, während die Procentgehalte innerhalb 30 bis 20 variiren. Bei weiter herabgehendem Procentgehalt krystallisirt, nach einem unbekannten Hydrat, vom Gehalt 18 ab endlich Wasser aus, die Temperatur steigt dabei mit abnehmendem NaOH-Gehalt von — 27° bis 0°. Die Auskrystallisirungen der verschiedenen Hydrate sind von einander nicht scharf getrennt, sie überdecken sich einander zum Theil. Und so ist der Gang der Erscheinung ein kaum zu entwirrender.

Es mag sein, dass die Deutung, die Herr Pickering seinen Beobachtungen gegeben hat, complicirter ist, als den Thatsachen entspricht; aber dass die Erstarrungserscheinungen von Mischungen und

[1]) l. c., Bd. 63, S. 890 ff.

Lösungen oft recht verwickelt sind, hat man ja auch anderweitig erkannt. Rüdorff schon hat die „Mehrfachen Erstarrungspunkte" bei Metalllegirungen genauer beobachtet. Sind Blei und Zinn zusammen geschmolzen und erkalten sie zusammen, so tritt bei einer bestimmten Temperatur eine plötzliche Verlangsamung der Erkaltung ein, was den ersten Erstarrungspunkt giebt, es scheidet ein festes Metallgemisch aus, welches eine andere Zusammensetzung hat als das ursprüngliche. Dann geht die Erkaltung weiter, bis sie abermals aufgehalten wird, das giebt den zweiten Erstarrungspunkt. Die Verhältnisse liegen hier so wie bei Mischungen, welche in zwei und mehr Schichten bestehen, wenn die betreffenden Bestandtheile sich nicht in allen Verhältnissen lösen. Bei fallender Temperatur ändern sich die Löslichkeitsverhältnisse, die Metalle mischen sich nicht mehr in allen Verhältnissen und so scheidet sich die ganze Mischung, im einfachsten Falle, in zwei Mischungen, in denen die Rolle des Lösungsmittels unter den Bestandtheilen vertauscht ist. Die beiden Mischungen können und werden verschiedene Erstarrungstemperaturen haben, und es kann eine aus der anderen, die noch flüssig bleibt, als fest ausfallen. Das giebt den ersten Erstarrungspunkt. Der zweite folgt, wenn auch die zweite Mischung erstarrt. Aber selbstverständlich können sich auch Mischkrystallisirungen bilden.

Man kann jedoch diese Verhältnisse noch etwas genauer verfolgen. Es hat nämlich Rüdorff[1]) durch eine grosse Reihe von Beobachtungen festgestellt, dass die Gefriertemperatur einer Lösung stets tiefer liegt als die des Lösungsmittels, und um so tiefer, je concentrirter die Lösung ist. Kennt man die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta\vartheta$, und die Concentration C', so sollte dabei

$$1) \qquad \frac{\Delta\vartheta}{C'} = Const$$

sein. Ich führe einige Zahlen zur Beurtheilung an, C' ist gemessen in Gewichtsprocenten.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Man sieht, die Regel Rüdorff's stimmt ziemlich gut, bei Kochsalz und Chlorcalcium steigt die Gefrierpunktserniedrigung mit wachsender Concentration rascher als diese, bei dem Chlorbaryumhydrat fällt sie etwas, ebenso bei salpetersaurem Natron und salpetersaurem Ammoniak. Bei manchen Salzen muss man bei der Angabe für C' den Krystallwassergehalt zum Abzug bringen, sonst bekommt man für $\Delta\vartheta$ eine zu kleine Zahl, so ergab das Hydrat $NaCl + 4H_2O$ des Kochsalzes für die Grösse $-\frac{\Delta\vartheta}{C'}$ nur 0,342 statt mindestens 0,600; ähnlich verhielten sich die Chlorcalciumhydrate, das Hydrat $CaCl + 6H_2O$.

[1]) Pogg. Ann., Bd. 114, S. 63 ff.; Bd. 116, S. 55 ff.

Kochsalz			Chlorcalcium			Chlorbaryumhydrat		
C'	$\Delta\vartheta$	$-\frac{\Delta\vartheta}{C'}$	C'	$\Delta\vartheta$	$-\frac{\Delta\vartheta}{C'}$	C'	$\Delta\vartheta$	$-\frac{\Delta\vartheta}{C'}$
1	— 0,6	0,600	1	— 0,4	0,400	1	— 0,2	0,200
2	— 1,2	0,600	2	— 0,9	0,450	2	— 0,4	0,200
4	— 2,4	0,600	4	— 1,85	0,462	4	— 0,75	0,188
6	— 3,6	0,600	6	— 2,45	0,476	6	— 1,15	0,195
8	— 4,8	0,600	8	— 3,9	0,487	8	— 1,5	0,189
10	— 6,0	0,600	10	— 4,9	0,490	10	— 1,9	0,190
12	— 7,2	0,600	14	— 7,4	0,528	12	— 2,3	0,191
14	— 8,4	0,600	18	— 10,0	0,555	14	— 2,65	0,188
15	— 9,2	0,613				16	— 3,4	0,188
16	— 9,9	0,619				18	— 3,95	0,197
17	— 10,6	0,623						
18	— 11,4	0,633						
19	— 12,1	0,637						
20	— 12,8	0,640						

ergab $-\frac{\Delta\vartheta}{C'} = 0{,}227$ statt mindestens 0,48. Andere Salze dagegen wirken anders. Demgemäss sagt Rüdorff, dass einige Salze den Gefrierpunkt wie wasserfreie Salze erniedrigen, andere wie wasserhaltige, noch andere bis zu gewisser Concentration wie wasserfreie oder wasserhaltige und dann umgekehrt wie wasserhaltige oder wasserfreie. Das entspricht dem schon Mitgetheilten, dass in Lösungen Hydrate als solche bestehen können, oder nachdem sie ihren Wassergehalt ganz oder zum Theil durch Dissociation abgegeben haben. Rüdorff scheint noch ferner anzunehmen, dass Salze im Wasser erst sich enthydratisiren und dann mit steigendem Gehalt sich wieder hydratisiren. So würden die mit wachsendem Salzgehalt steigenden Werthe der relativen Gefrierpunktserniedrigung zu erklären sein. Es giebt aber auch Fälle, in denen die Werthe sinken; oben sind schon einige hervorgehoben, de Coppet hat solche theoretisch vorausgesehen und experimentell nachgewiesen. Ein weiterer Nachweis ist daraufhin von Rüdorff selbst gegeben, so für salpetersaures Silberoxyd, für Essigsäure, Rhodammonium u. s. f. Bei Essigsäure z. B. fällt jene Grösse zwischen $C' = 2$ und $C' = 62$ von 0,325 bis 0,237. Hier müssen wir umgekehrt annehmen, dass die betreffenden Stoffe sich erst mit Wasser verbinden und dann das Wasser allmählich wieder abgeben.

Was nun aus einer Lösung zuerst ausfällt, das Lösungsmittel oder der gelöste Stoff, hängt von den besonderen Umständen ab. Rüdorff hat ermittelt, dass aus wässerigen Salzlösungen im Allgemeinen reines Eis auskrystallisirt (wir müssen hinzufügen, wenn die Temperatur nicht unter eine bestimmte Grenze gesunken ist). Nimmt man

aber Essigsäure als Lösungsmittel und fügt Wasser als gelösten Stoff hinzu, so findet er, dass bei 100 Theilen Essigsäure und 10 Theilen Wasser die Essigsäure zuerst ausfällt, und zwar bei + 4,3° C.; gleichfalls fällt sie aus, wenn 24 Theile hinzugethan sind, diesmal bei — 7,4° C. Hieraus schliesst schon Rüdorff, dass es eine Mischung von Essigsäure und Wasser geben wird, welche als homogener Körper erstarrt, also die Bestandtheile nicht mehr getrennt ausscheidet.

Bei Stoffen, welche sich in allen Verhältnissen mischen, wird ein solcher Zustand wohl zuletzt erreicht werden, denn scheidet erst der eine als Lösungsmittel anzusehende Stoff aus, so bleibt zuletzt eine Lösung übrig, in welcher der andere Stoff als Lösungsmittel angesehen werden muss, nun scheidet sich auch dieser Stoff aus und zuletzt, wenn die Ausscheidungen in demselben Verhältniss vor sich gehen, in welchem die Stoffe gemischt sind, verhält sich die Lösung einheitlich, eutektisch, wie auch gesagt wird.

Vielleicht aber drückt man sich schärfer aus, wenn man sagt, jeder Stoff hat in einer Lösung eine bestimmte Gefriertemperatur, welche von der Concentration der Lösung abhängt. Giebt es Concentrationen, bei welchen mehreren Stoffen der Lösung gleiche Gefriertemperatur zukommt, so krystallisiren sie gemeinschaftlich aus. Haben alle Stoffe in der Lösung, das Lösungsmittel einbegriffen, eine solche gemeinsame Gefriertemperatur, so verhält sich die ganze Lösung einheitlich, gefriert einheitlich und schmilzt einheitlich, wie Mischungen bei gewissen Concentrationen einheitlich verdunsten können. Essigsäure hat in Wasser eine andere Gefriertemperatur als frei, ebenso Wasser in Essigsäure; ist die Concentration derartig, dass Essigsäure in Wasser die gleiche Gefriertemperatur besitzt wie Wasser in Essigsäure, so ist die Lösung ein einheitlicher Körper. Diese Gefriertemperatur muss zugleich, da beide Stoffe ihre Gefriertemperaturen erniedrigen, die tiefste Gefriertemperatur sein. Wir können so die Analogie mit der Gibbs-Konowalow'schen Regel vollständig machen, indem wir sagen, wenn die Gefriertemperatur mit wachsender Concentration eines der Bestandtheile ein Minimum erreicht und dann wieder steigt, so hat die feste Phase der Lösung dieselbe Concentration wie die flüssige und beide gehen einheitlich in einander über.

Es könnte nun scheinen, als ob nunmehr die theoretischen Erörterungen, die S. 536 ff. bis S. 556 ff., für die gleichen Verhältnisse bei dem Verdampfen von Mischungen gegeben sind, hier einfach zu wiederholen wären. Das ist aber nicht der Fall, denn während zwischen einer Lösung und ihrem Dampf ein Austausch der Bestandtheile, oder doch mindestens eines Bestandtheils, ohne Weiteres möglich ist, kann das zwischen einer flüssigen und festen Lösung naturgemäss nicht stattfinden. Die

flüssige Lösung vermag wohl einen ihrer Bestandtheile oder mehrere an die feste anzusetzen, nicht aber in die feste zu versetzen; ebenso vermag die feste Lösung ihre Bestandtheile an die Lösung nur in der Zusammensetzung abzugeben, die sie eben an der Berührungsstelle mit der flüssigen Lösung hat. Wir müssen deshalb hier anders verfahren, und zwar, wie leicht zu ersehen ist, indem wir die Lösung ausser mit der festen Lösung, die wie sie selbst zusammengesetzt sein soll, noch mit allen ihren Bestandtheilen, ausser einem, als feste Phasen in Berührung bringen.

Wir nehmen der Einfachheit halber eine binäre Lösung, die flüssige Phase bestehe aus den Bestandtheilen M_1', M_2', die entsprechend zusammengesetzte feste aus denen M_1''', M_2'''; die zweite feste Phase habe die M_1' entsprechende Masse (M_1'''). Da wir zwei Bestandtheile und drei Phasen haben, kann Gleichgewicht nur unter bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur bestehen. Indem wir beide als unveränderlich betrachten und auch chemische Veränderungen ausschliessen, haben wir, wenn die Potentiale den Mengen entsprechend bezeichnet werden, als Gleichgewichtbedingung

$$2)\quad \Phi_1' \delta M_1' + \Phi_2' \delta M_2' + \Phi_1''' \delta M_1''' + \Phi_2''' \delta M_2''' + (\Phi_1''') \delta (M_1''') = 0.$$

Sind die Concentrationen der flüssigen und festen Lösung C', C''', so haben wir weiter, da nur Massenaustausch stattfindet, und da C''' ungeändert bleiben soll,

$$3)\quad \begin{cases} \delta M_1' + \delta M_1''' + \delta (M_1''') = 0, \\ \delta M_2' + \delta M_2''' = 0, \\ \dfrac{\delta M_2'''}{\delta M_1'''} = C'''. \end{cases}$$

Ausserdem ist, weil auch in der flüssigen Lösung Gleichgewicht bestehen muss,

$$4)\quad \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} + C' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} = 0.$$

Die ersten drei Gleichungen ergaben

$$5)\quad \delta M_2''' = -\delta M_2',\ \delta M_1''' = -\frac{\delta M_2'}{C'''},\ \delta (M_1''') = \frac{\delta M_2'}{C'''} - \delta M_1',$$

also geht die Gleichgewichtsbedingung über in

$$6)\quad [\Phi_1' - (\Phi_1''')] \delta M_1' + \left[\Phi_2' - \frac{1}{C'''} \Phi_1''' - \Phi_2''' + \frac{1}{C'''} (\Phi_1''')\right] \delta M_2' = 0,$$

woraus folgt, weil $\delta M_1'$, $\delta M_2'$ unabhängig von einander sind,

$$7)\quad \Phi_1' = (\Phi_1'''),$$

$$8_1)\quad \Phi_2' - \Phi_2''' = \frac{1}{C'''} [\Phi_1''' - (\Phi_1''')] = \frac{1}{C'''} (\Phi_1''' - \Phi_1').$$

Die zweite Gleichung ergiebt auch

$$8_2) \qquad \Phi_1' + C''' \Phi_2' = \Phi_1''' + C''' \Phi_2''',$$

woraus durch Differentiation nach C''' folgt

$$9) \qquad \Phi_2' = \frac{\partial \Phi_1'''}{\partial C'''} + C''' \frac{\partial \Phi_2'''}{\partial C'''} + \Phi_2'''.$$

Die feste Lösung als solche befindet sich an sich im inneren Gleichgewicht, für sie braucht eine Gleichung nach Art der Gleichung 4) nicht zu bestehen. Findet eine solche gleichwohl statt, so folgt aus 9)

$$10) \qquad \Phi_2' = \Phi_2''',$$

somit auch

$$11) \qquad \Phi_1' = \Phi_1'''$$

und alle Einzelpotentiale werden einander gleich. Ist die feste Lösung aus einem Flüssigkeitszustande hervorgegangen, so war während dieses Zustandes für sie eine Gleichung nach Art der Gleichung 4) erfüllt. Doch hatten dabei die Potentiale der Bestandtheile andere Werthe, als ihnen im festen Zustande zukommen. Ging nun, wie vorausgesetzt werden soll, die Erstarrung ohne Störung des Gleichgewichts zwischen den beiden Bestandtheilen vor sich, so bleibt auch nach Erstarrung die Beziehung in Kraft. Wir haben dann

$$12) \qquad \frac{\partial \Phi_1'''}{\partial C'''} + C''' \frac{\partial \Phi_2'''}{\partial C'''} = 0,$$

und es gelten die Gleichungen 7), 10) und 11). Nunmehr können wir mit den Gleichungen 10), 11) einerseits und 4), 12) andererseits genau so rechnen wie früher bei Verdampfung einer Lösung, und kommen zu ganz entsprechenden Ergebnissen, also auch zu dem Gibbs-Konowalow'schen Satz, angewandt auf Erstarrung einer Lösung.

Es ist also in der That die Gefriertemperatur der einheitlich erstarrenden Lösung die tiefste aller Temperaturen, unter denen bei einer der Concentrationen Auskrystallisiren des einen oder des anderen Bestandtheiles erfolgt, und daran also wird diese Lösung, die eutektische, erkannt. So mischte Schaffgotsch Kali- und Natronsalpeter in verschiedenen Verhältnissen und schmolz sie zu homogenen Mischungen. Er fand dann:

Gewichtsproc. KNO_3:	0	10	20	30	40	50
Gefriertemperatur:	313	298	281	262	244	229° C.
Gewichtsproc. KNO_3:	54,3	60	70	80	90	100
Gefriertemperatur:	226	240	250	280	311	338° C.

Die tiefste Gefriertemperatur betrug 226° C., die zugehörige Concentration der Mischung mit Bezug auf Kalisalpeter war 54,3. Eine

Mischung von 54,3 Gew.-Thln. KNO_3 und 45,7 Gew.-Thln. $NaNO_3$ ist also eine eutektische, die erstarrte Mischung ist genau so zusammengesetzt wie die flüssige und in demselben Sinne eine Mischung wie diese [1]).

Wenn man die Gefrierpunktserniedrigung nicht auf gleiche Gewichtsprocente, wie es von Rüdorff geschehen, sondern auf gleiche Zahlen Grammmolekeln bezieht, gelangt man für sehr verdünnte Lösungen zu merkwürdigen Gesetzen, von denen an anderer Stelle zu sprechen sein wird. Hier ist nur zu erwähnen, was sich für stärkere Lösungen ergiebt. Nach Arrhenius bezieht man die Grammmolekelzahlen der gelösten Stoffe auf 1000 Kubikcentimeter Lösungsmittel, nach Raoult auf 1000 Gramm Lösung. Dividirt man die Gefrierpunktserniedrigung durch eine dieser Grammmolekelzahlen, so bekommt man für nicht verdünnte Lösungen Reihen, welche mit wachsender Concentration bald wachsende, bald fallende, oder erst wachsende, dann fallende, und umgekehrt erst fallende, dann wachsende Zahlen enthalten.

Ich theile aus den sehr umfassenden Untersuchungen Abegg's einige solche Reihen mit [2]). Die Grammmolekelzahlen n sind nach Arrhenius gerechnet.

Lösungsmittel: Wasser.

Gelöste Substanz	n				
	1	2	3	4	5
	$\frac{\Delta\vartheta}{n}$				
Aethylalkohol	1,91	2,06	2,26	2,55	2,87
Aceton	1,90	2,04	2,19	2,33	2,49
Ameisensäure	1,87	1,90	1,93	1,98	2,02
n-Propylalkohol	1,94	2,12	2,37	2,41	2,12
i-Propylalkohol	1,84	2,06	2,45	2,96	3,28
Propionsäure	1,85	1,86	1,81	1,70	1,61

[1]) In Winkelmann's Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 629, der die obigen Zahlen entnommen sind, findet der Leser noch andere eutektische Mischungen und Legirungen verzeichnet.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 15, S. 209. Die an den betreffenden Stellen gegebenen Zahlen stellen zwar osmotische Arbeiten dar, diese sind aber von den im Text gemachten Angaben nur sehr wenig verschieden.

Gelöste Substanz	n				
	1	2	3	4	5
	$\frac{\Delta S}{n}$				
Lösungsmittel: Eisessig.					
Aethylformiat	3,89	4,06	4,25	—	—
Aethylacetat	3,84	4,16	4,48	—	—
Propylacetat	3,99	4,35	4,77	—	—
Amylacetat	4,00	4,44	5,00	—	—
Aethylvalerat	3,81	4,16	—	—	—
Phenol	3,70	3,96	4,24	—	—

Lösungsmittel: Benzol.

Gelöste Substanz	n			
	0,5	1	1,5	2
	$\frac{\Delta S}{n}$			
Aethylformiat	5,77	5,54	5,43	5,35
Aethylacetat	5,87	6,00	6,10	6,18
Propylacetat	6,09	6,18	6,33	6,52
Amylacetat	6,16	6,45	6,78	7,16
Aethylvalerat	6,28	6,67	7,07	7,48

Im Allgemeinen steigen die Zahlen mit wachsendem n, für Propionsäure in Wasser fallen sie. Für Aethylformiat steigen sie in Eisessig und fallen in Benzol. Normalpropylalkohol in Wasser giebt erst steigende, dann fallende Zahlen, dagegen Isopropylalkohol sehr stark ansteigende Zahlen. Eine Beziehung zur Grösse des Molekulargewichtes scheint dahin festgestellt, dass im Allgemeinen zum grösseren Molekulargewicht des gelösten Stoffes die grösseren Zahlen zugehören. So haben wir für wässerige Lösungen:

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

und ähnlich in einigen anderen Fällen. Da indessen die Verhältnisse in höheren Concentrationen sich manchmal umkehren, würde die Regel wohl nicht ohne Ausnahme bestehen (vergl. Aethylalkohol und Methylalkohol). Auch zeigen Stoffe gleichen Molekulargewichtes, wie n-Propylalkohol und i-Propylalkohol, ganz verschiedene Grösse der Zahlen. Auch mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels nehmen die Zahlen

Substanz	Molekulargewicht	$\frac{\Delta\vartheta}{n}$				
		$n=0{,}5$	$n=1$	$n=1{,}5$	$n=2$	$n=2{,}5$
Rohrzucker . . .	342	2,26	2,71	—	—	—
Lävulose	180	—	2,18	—	2,59	2,88
Methylacetat . . .	74	1,91	2,00	2,08	—	—
Aethylformiat . .	74	2,00	2,16	—	—	—
Methylformiat . .	60	1,87	1,98	2,08	—	—

zu, denn den aufgeführten Lösungsmitteln gehören die Molekulargewichte 18, 60, 78 an.

Kann nicht auch eine Erhöhung der Gefriertemperatur eines Lösungsmittels eintreten? Die Frage ist aus der Thermodynamik leicht zu beantworten. Wir benutzen alle bisherigen Beziehungen und lassen eine Lösung mit einer festen Phase ihres Lösungsmittels in Berührung. Auskrystallisiren soll nur das Lösungsmittel. Die Gleichgewichtsbedingung giebt:

13) $$\Phi_1' \delta M_1' + (\Phi_1''') \delta (M_1''') = 0,$$

14) $$\delta M_1' + \delta (M_1''') = 0.$$

15) $$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} + C' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} = 0,$$

also

16) $$\Phi_1' = (\Phi_1''').$$

Nach Gleichung 3) auf S. 228 dieses Bandes haben wir, wenn die Menge $\delta (M_1''')$ schmilzt, für die Schmelzwärme

17_1) $$l = \vartheta \, [\overline{S} - (S_1''')] \, \delta (M_1)''',$$

woselbst $\overline{S}$ die Entropie des reinen Lösungsmittels im flüssigen, (S_1''') die im festen Zustande ist. Diese Gleichung können wir auch schreiben:

17_2) $$Jl = - \vartheta \left[\frac{\partial \overline{\Phi}_1}{\partial \vartheta} - \frac{\partial (\Phi_1''')}{\partial \vartheta} \right] \delta (M_1''').$$

Nun giebt die Gleichgewichtsgleichung $\Phi_1' = (\Phi_1''')$

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial C'}{\partial \vartheta} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} = \frac{\partial (\Phi_1''')}{\partial \vartheta},$$

somit

17_3) $$- Jl = \vartheta \left[\frac{\partial (\overline{\Phi}_1 - \Phi_1')}{\partial \vartheta} - \frac{\partial C'}{\partial \vartheta} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} \right].$$

Φ_1' bezieht sich auf das Lösungsmittel in dem Zustande, in dem es sich in der Lösung befindet, $\overline{\Phi}$ dagegen auf dieses Lösungsmittel im

freien Zustande. Diese beiden Grössen sind also nicht gleich. Wenn die Lösung sehr verdünnt ist, darf man $\overline{\Phi} = \Phi_1'$ setzen, alsdann ist

18) $$Jl = \frac{\partial C'}{\partial \vartheta} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'},$$

die Erstarrungswärme, die wir L nennen wollen, ist

19) $$JL = -\frac{\partial C'}{\partial \vartheta} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}.$$

Diese Gleichung aber können wir verallgemeinern für jede beliebige Lösung, indem wir die Erstarrung des Lösungsmittels innerhalb der Lösung vor sich gehen lassen. L war so zu messen, dass es die beim Erstarren abzuführende Wärme gab, schreiben wir $-\lambda'$ für L, so ist λ' die beim Erstarren entwickelte Wärme und wir bekommen

20) $$J\lambda' = \frac{\partial C'}{\partial \vartheta} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}.$$

Das Zeichen von $\frac{\partial C'}{\partial \vartheta}$ hängt also ab von dem Zeichen von λ' und von dem von $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}$. Ist nun das Gleichgewicht ein stabiles, so haben wir $\delta^2(M\Phi) > 0$. Es wird aber

21_1) $$\delta^2(M\Phi) = \delta\{[\Phi_1' - (\Phi_1'')]\delta M_1'\}$$

und weil die einzige Variable C' ist, haben wir

21_2) $$\delta^2(M\Phi) = \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} \frac{\partial C'}{\partial M_1'} (\delta M_1')^2.$$

$\frac{\partial C'}{\partial M_1'}$ ist aber negativ, also muss $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}$ negativ sein, wenn das Gleichgewicht stabil ist. Demnach bekommen wir $\frac{\partial C'}{\partial \vartheta}$, also auch $\frac{\partial \vartheta}{\partial C'}$, positiv, wenn λ' negativ, und negativ, wenn λ' positiv ist. Das heisst, die Gefriertemperatur steigt mit wachsender Concentration, wenn beim Auskrystallisiren des Lösungsmittels Wärme verschwindet, und sie fällt mit wachsender Concentration, wenn dabei Wärme frei wird.

Der zweite Fall ist der normale, ob der erste je eintreten kann, d. h. das Auskrystallisiren des Lösungsmittels je mit einem Wärmeverbrauch verbunden sein kann, muss bezweifelt werden (vergl. jedoch S. 573 ff.). Träte dieser Fall ein, so würde es sich um eine Gefrierpunktserhöhung handeln.

Herr Küster[1]) hat eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, aus denen er schliesst, dass die Gefriertemperatur von Mischungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 8, S. 577.